



10/070766
Rec'd PCT/PTO 06 MAR 2002
CASE PH/5-31142A

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231

Pamela Shirling
Type or print name

Pamela Shirling
Signature

March 6, 2002
Date

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF

GLOCK, J.

APPLICATION NO: Not Yet Assigned

FILED: Herewith

FOR: **HERBICIDAL COMPOSITION**

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC §119

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims priority under the International Convention of Application No. CH 1643/99, filed on September 7, 1999. This application is acknowledged in the Declaration of the instant case.

The certified copy of said application and its English translation are submitted herewith.

Respectfully submitted,

USPTO Customer No. 26748
Syngenta Crop Protection, Inc.
Patent and Trademark Dept.
410 Swing Road
Greensboro, NC 27409
(336) 632-7895

Rose M. Allen
Rose M. Allen
Attorney for Applicant
Reg. No. 35,424

Date: March 6, 2002



PH / 5-31142 F :



Original

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

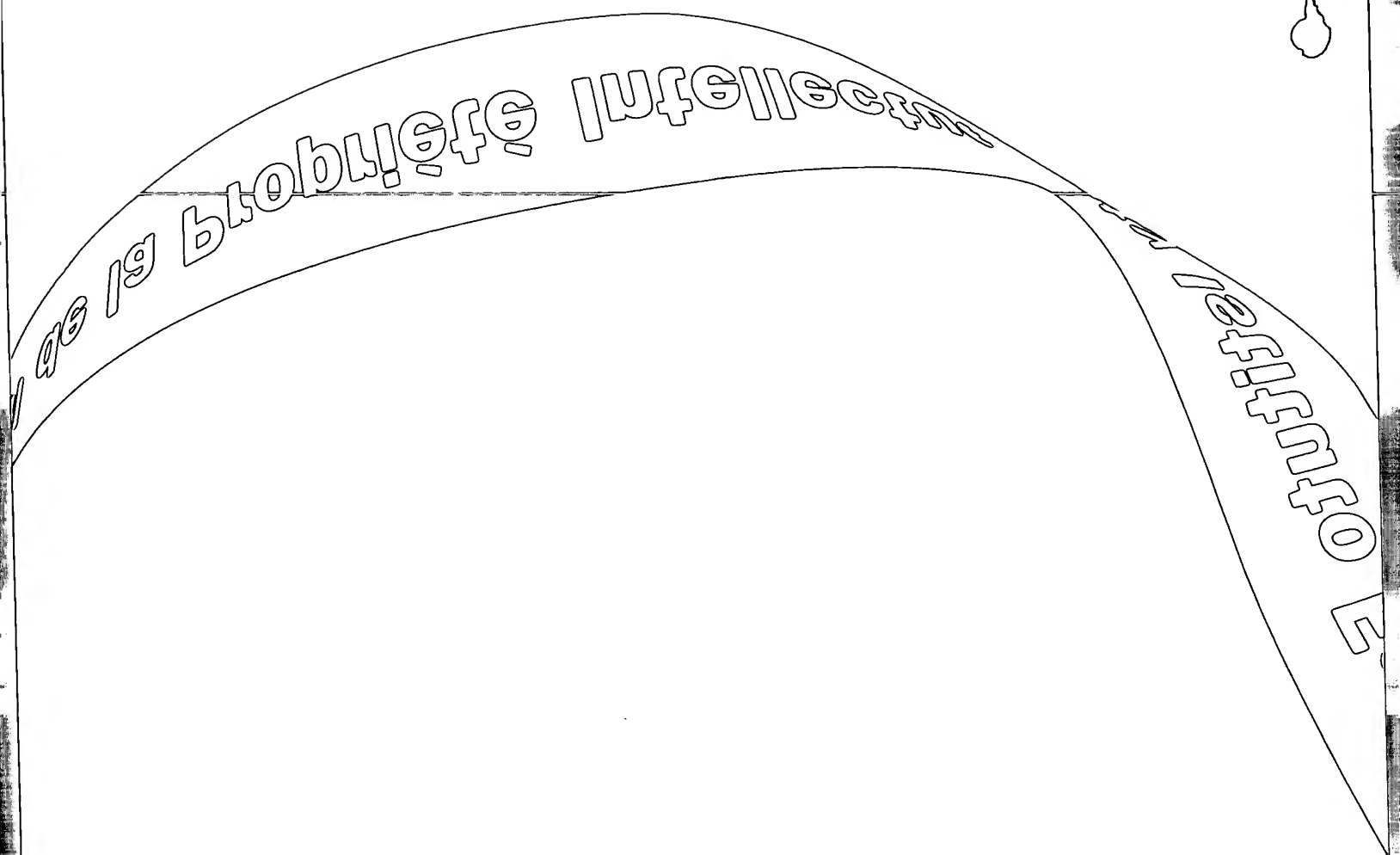
Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, - 5. Juli 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti


Rolf Hofstetter



Patentgesuch Nr. 1999 1643/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

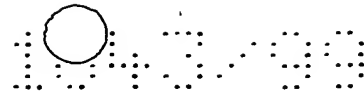
Titel:
Herbizides Mittel.

Patentbewerber:
Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 07.09.1999

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D



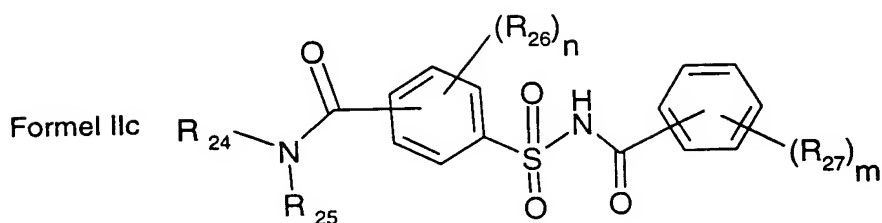
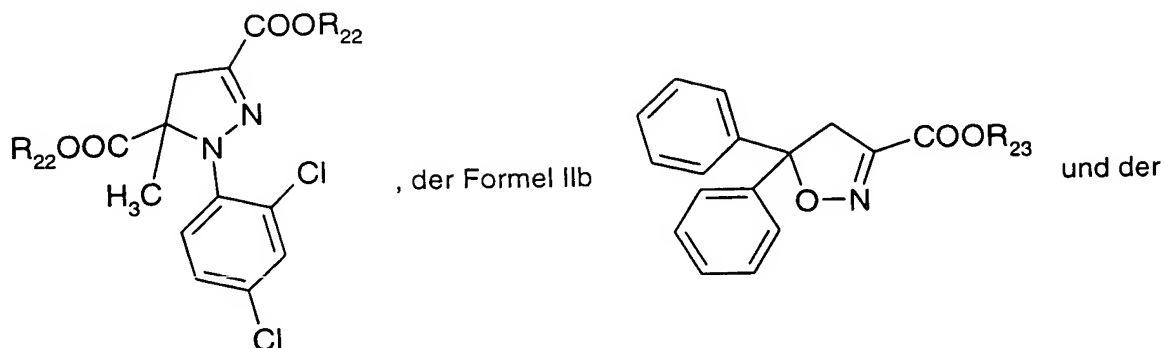


Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue selektiv-herbizide Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Getreide, Mais und Sorghum, welche ein Herbizid und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthalten und welche die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahren, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Beim Einsatz von Herbiziden können z.B. in Abhängigkeit von der Dosis des Herbizids und der Applikationsart, der Kulturpflanze, der Bodenbeschaffenheit und den klimatischen Bedingungen, wie Belichtungsdauer, Temperatur und Niederschlagsmengen auch die Kulturpflanzen in erheblichem Masse geschädigt werden. Um diesem und ähnlichen Problemen zu begegnen, sind schon verschiedene Stoffe als Safener vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanze zu antagonisieren, das heisst, die Kulturpflanze davor zu schützen, wobei aber die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter praktisch nicht beeinträchtigt wird. Dabei hat es sich gezeigt, dass die vorgeschlagenen Safener sowohl bezüglich der Kulturpflanzen als auch bezüglich des Herbizids und teilweise auch in Abhängigkeit von der Applikationsart oft sehr spezifisch wirken. Dies bedeutet, dass ein bestimmter Safener sich oft nur für eine bestimmte Kulturpflanze und eine spezielle Herbizidstoffklasse oder ein bestimmtes Herbizid eignet. So sind z.B. aus WO 96/21652 und PCT/EP-Anmeldenummer 99/01593 Verbindungen bekannt, die Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden wie beispielsweise 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten schützen.

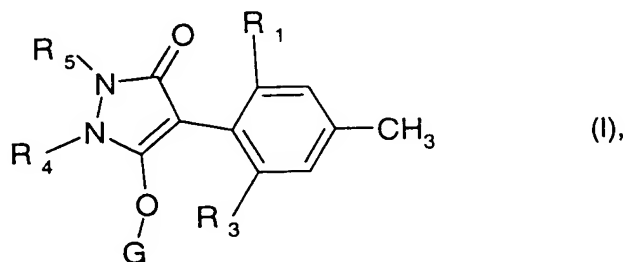
Es wurde nun gefunden, dass sich Verbindungen der Formel IIa



zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung einer gewissen Klasse von speziellen, substituierten 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin Herbiziden eignen.

Erfindungsgemäß wird somit ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-wirksamen Menge eines Herbizids der Formel I



worin R₁ und R₃ unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C₁- oder C₂-Alkoxy, C₁- oder C₂-Halogenalkoxy, C₁- oder C₂-Alkylcarbonyl oder C₁- oder C₂-Hydroxyalkyl;
R₄ und R₅ zusammen eine Gruppe Z₂ -CR₁₄(R₁₅)-CR₁₆(R₁₇)-O-CR₁₈(R₁₉)-CR₂₀(R₂₁)- (Z₂)
bedeuten;



- 3 -

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl sind, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppe Z_2 ein Alkylenring entweder annellierte- oder spiro-gebunden sein kann, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppe Z_2 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, oder dieser Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppe Z_2 überbrückt;

G Wasserstoff, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2-R_{34}$, $-P(X_5)R_{35}R_{36}$, $-CH_2-X_6-R_{37}$ oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, Di- $(C_1$ - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_5 -Alkinyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylthio- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfoxyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylidenaminoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Di- $(C_1$ - C_5 -alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- $(C_1$ - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 -alkyl, Tri- $(C_1$ - oder C_2 -alkyl)-silyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl oder Heteroaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl sind, wobei die vorgenannten aromatischen Ringe durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl oder C_1 - oder C_2 -Halogenalkyl substituiert sein können;

R_{34} , R_{35} und R_{36} zusätzlich C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Halogenalkoxy, C_1 - C_5 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_5 -alkyl)-amino, Benzyloxy oder Phenoxy sind, wobei die aromatischen Ringe der letzten beiden Substituenten durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl oder C_1 - oder C_2 -Halogenalkyl substituiert sein können; und

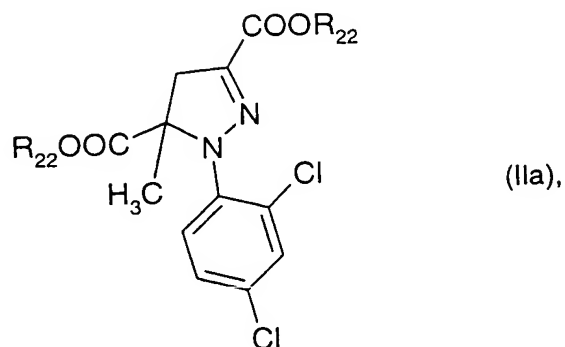
R_{37} zusätzlich C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl ist,

sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel IIa

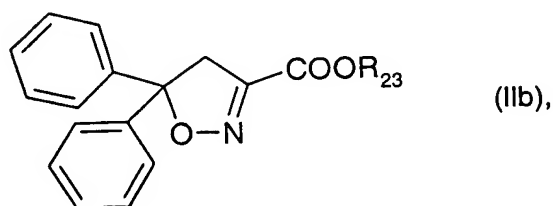
1543/99

- 4 -



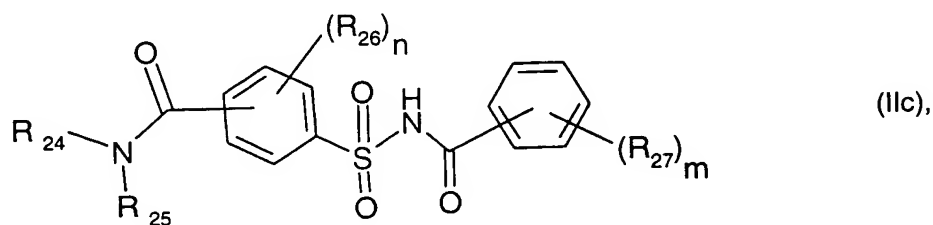
worin

R_{22} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation, oder Ethyl ist,
oder der Formel IIb



worin

R_{23} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation, oder Ethyl ist,
oder der Formel IIc



worin R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl sind;

R_{26} Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl;

R_{27} Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder Nitro;

n 0, 1, 2 oder 3; und

m 1 oder 2 sind, enthält.



- 5 -

Die Verbindungen der Formel I können in Abhängigkeit der Substituenten R_1 , R_3 , R_4 , R_5 und G als geometrische und/oder optische Isomere und Isomerengemische (Atropisomere), sowie für G Wasserstoff, ein Metallionenäquivalent, Sulfonium- oder Ammonium-Kation als Tautomere und Tautomerengemische vorliegen.

Die vorliegende Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Säuren bilden können. Geeignete Säuren für die Bildung der Säureadditionssalze sind sowohl organische wie anorganische Säuren. Beispiele solcher Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäuren, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure, organische Sulfonsäuren, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Salicylsäure.

Die Verbindungen der Formel I, worin G Wasserstoff bedeutet, können wegen ihrer Acidität leicht in Gegenwart von Basen (Protonenakzeptoren) in die entsprechenden Salze (G z.B. ein Metallionenäquivalent oder Ammoniumkation) umgewandelt werden wie z.B. in EP-A-0 508 126 beschrieben. Als Basen können alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Bei diesen Salzen handelt es sich beispielsweise um Alkalimetallsalze, wie z.B. Natrium- und Kaliumsalze; Erdalkalimetallsalze, wie z.B. Calcium- und Magnesiumsalze; Ammoniumsalze, d.h. unsubstituierte Ammoniumsalze und mono- oder mehrfach-substituierte Ammoniumsalze, wie z.B. Triethylammonium- und Methylammoniumsalze, oder um Salze mit anderen organischen Basen bzw. andern Kationen, wie z.B. Sulfoniumkationen. Sulfoniumkationen sind z.B. Tri-(C_1 - C_4 -Alkyl)-sulfoniumkationen, welche z.B. durch Umsalzung beispielsweise mit Hilfe eines Kationenaustauschers aus den entsprechenden Alkalimetallsalzen gewonnen werden können.

Unter den Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind z.B. die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium und Kalium. Geeignete Salzbildner sind z.B. in WO 97/41112 beschrieben. Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C_1 - C_{18} -Alkylamine, C_1 - C_4 -Hydroxyalkylamine und C_2 - C_4 -Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methyl-

hexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethyl-butylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Thiomorpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

In den obigen Definitionen ist unter Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom zu verstehen.

Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, sowie die Isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle und Decyle.

Halogenalkylgruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2-Dichlorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl, vorzugsweise Trichlormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl.

Alkoxygruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, sowie die Isomeren Pentoxy und Hexyloxy; vorzugsweise Methoxy, Ethoxy und n-Propoxy.



Halogenalkoxy ist beispielsweise Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy und 2,2,2-Trichlorethoxy.

Als Beispiele für Alkenyle seien Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Methylvinyl, But-2-en-1-yl, Pentenyl und 2-Hexenyl, vorzugsweise Alkenylreste mit einer Kettenlänge von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen genannt.

Als Beispiele für Alkinye seien Ethinyl, Propargyl, 1-Methylpropargyl, 3-Butinyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbut-3-in-2-yl, But-3-in-2-yl, 1-Pentinyl, Pent-4-in-1-yl oder 2-Hexinyl; vorzugsweise Alkinylreste mit einer Kettenlänge von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen genannt.

Als Halogenalkenyl kommen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Alkenylgruppen in Betracht, wobei Halogen im einzelnen Brom, Jod und insbesondere Fluor und Chlor bedeutet, beispielsweise 2- und 3-Fluorpropenyl, 2- und 3-Chlorpropenyl, 2- und 3-Brompropenyl, 2,2-Difluor-1-methylvinyl, 2,3,3-Trifluorpropenyl, 3,3,3-Trifluorpropenyl, 2,3,3-Trichlorpropenyl, 4,4,4-Trifluor-but-2-en-1-yl und 4,4,4-Trichlor-but-2-en-1-yl. Unter den durch Halogen 1-, 2- oder 3-fach substituierten Alkenylresten sind diejenigen bevorzugt, die eine Kettenlänge von 2 bis 5 Kohlenstoffatomen besitzen. Die Alkenylgruppen können an gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoffatomen mit Halogen substituiert sein.

Alkenyloxy ist beispielsweise Allyloxy, Methallyloxy und But-2-en-1-yloxy.

Alkinyloxy ist beispielsweise Propargyloxy und 1-Methylpropargyloxy.

Alkoxy-alkylgruppen haben vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome. Alkoxy-alkyl ist beispielsweise Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, n-Propoxymethyl, n-Propoxyethyl, iso-Propoxymethyl und iso-Propoxyethyl.

Geeignete Cycloalkylsubstituenten enthalten 3 bis 8 Kohlenstoffatome und sind z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Alkylcarbonyl ist insbesondere Acetyl und Propionyl.

Alkoxycarbonyl ist beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propoxycarbonyl, iso-Propoxycarbonyl oder die Isomeren Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl und Hexyloxy-carbonyl; vorzugsweise Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

Phenyl per se oder als Teil eines Substituenten wie z.B. Phenoxyalkyl oder Benzyloxy kann substituiert vorliegen. Die Substituenten können dann beliebig in ortho-, meta- und/oder para-Stellung stehen. Bevorzugte Substituentenstellungen sind die ortho- und para-Position zur Ringverknüpfungsstelle. Phenylsubstituenten sind z.B. Halogen, C₁- oder C₂-Halogenalkyl, Hydroxy, C₁- oder C₂-Alkoxy, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl, C₁- oder C₂-Alkylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, Nitro, Cyano, Amino oder Dimethylamino.

Alkylthiogruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Alkylthio bedeutet beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Pentylthio und Hexylthio, sowie deren verzweigte Isomeren; vorzugsweise Methylthio und Ethylthio.

Alkylsulfoxyl ist beispielsweise Methylsulfoxyl, Ethylsulfoxyl, n-Propylsulfoxyl, iso-Propylsulfoxyl, n-Butylsulfoxyl, iso-Butylsulfoxyl, sek.-Butylsulfoxyl und tert.-Butylsulfoxyl; vorzugsweise Methylsulfoxyl und Ethylsulfoxyl.

Alkylsulfonyl steht beispielsweise für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, iso-Propylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, iso-Butylsulfonyl, sek.-Butylsulfonyl oder tert.-Butylsulfonyl; vorzugsweise für Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl.

Alkylamino ist beispielsweise Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, iso-Propylamino oder die isomeren Butyl- und Pentylamine.

Dialkylamino steht beispielsweise für Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, n-Propylmethylamino, Dibutylamino und Di-isopropylamino.

Alkylthio-alkyl ist beispielsweise Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthiomethyl, Ethylthioethyl, n-Propylthiomethyl, n-Propylthioethyl, iso-Propylthiomethyl und iso-



- 9 -

Propylthioethyl.

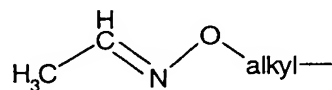
Hydroxyalkyl ist beispielsweise Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl und 3-Hydroxypropyl.

Cyanoalkyl ist beispielsweise Cyanomethyl, Cyanoethyl, Cyanoeth-1-yl und Cyanopropyl.

Aminoalkyl ist beispielsweise Aminomethyl, Aminoethyl, Aminoeth-1-yl und Aminopropyl.

Nitroalkyl ist beispielsweise Nitromethyl, 2-Nitroethyl und 3-Nitropropyl.

Alkylidenaminoxy-alkyl-Reste sind Oximethersubstituenten wie z.B. der folgenden Struktur

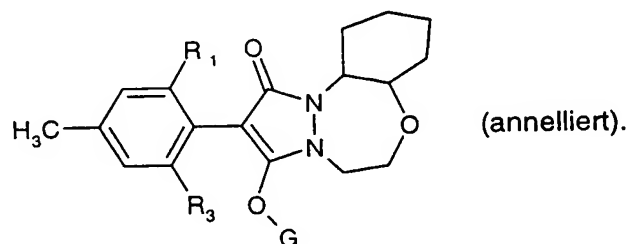
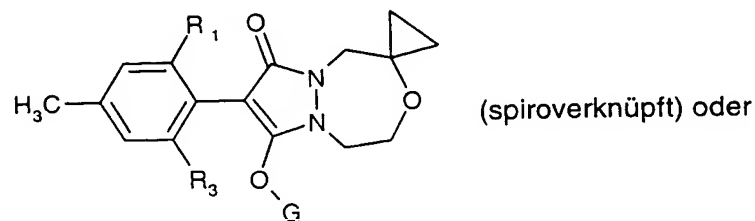


Heteroarylreste per se oder als Teil eines Substituenten wie z.B. Heteroaryloxy-alkyl sind üblicherweise 5- oder 6-gliedrige aromatische Heterocyclen, die vorzugsweise 1 bis 3 Heteroatome wie N, S und/oder O enthalten. Beispiele für geeignete Heteroarylreste sind Pyridyl, Pyrimidyl, Thienyl, Triazinyl, Thiazolyl, Triazolyl, Thiadiazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Pyrazinyl, Furyl, Pyrazolyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl, Chinoxalyl, Indolyl und Chinolyl. Diese Heteroaromaten können zusätzlich substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, C₁- oder C₂-Halogenalkyl, Hydroxy, C₁- oder C₂-Alkoxy, C₁- oder C₂-Alkylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Amino, Dimethylamino, Nitro oder Cyano.

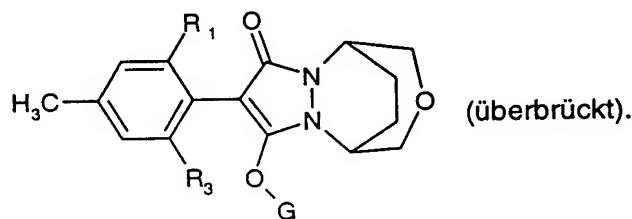
Entsprechende, oben angegebene Bedeutungen können auch den Substituenten in zusammengesetzten Definitionen wie z.B. Alkylamino-alkyl, Dialkylamino-alkyl, Cycloalkyl-alkyl, Alkenyloxy-alkyl, Alkinyloxy-alkyl, Alkylsulfoxyl-alkyl, Alkylsulfonyl-alkyl, Alkylcarbonyl-alkyl, Alkoxycarbonyl-alkyl, Alkylaminocarbonyl-alkyl, Dialkylaminocarbonyl-alkyl, Alkylcarbonylamino-alkyl, Alkylcarbonyl(alkyl)-amino-alkyl, Phenyl-alkyl und Heteroaryl-alkyl zugeordnet werden.

Verbindungen der Formel I, worin an die Gruppe Z₂ ein Alkylenring annelliert- oder spiro-gebunden sein kann, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppe Z₂ 2 bis 6

Kohlenstoffatome enthält, haben beispielsweise die folgende Struktur



Verbindungen der Formel I, worin bei der Gruppe Z_2 ein Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppe Z_2 überbrückt, haben beispielsweise die folgende Struktur

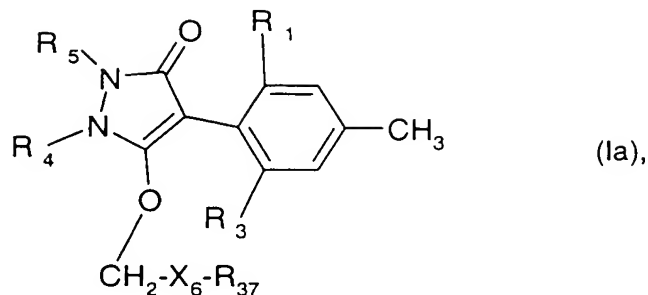


In den Definitionen Cyanoalkyl, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonylamino und Alkoxy carbonyl ist das Cyano- oder Carbonyl-Kohlenstoffatom in den jeweils angegebenen unteren und oberen Kohlenstoffzahlbegrenzungen nicht miteingeschlossen.

Die Verbindungen der Formel I sind, mit Ausnahme derjenigen Derivate, worin G $-\text{CH}_2-\text{X}_6-$ R_{37} bedeutet, aus PCT/EP-Anmeldenummer 99/01593 bekannt und können analog den dort und in EP-A-0 508 126 beschriebenen Methoden hergestellt werden.

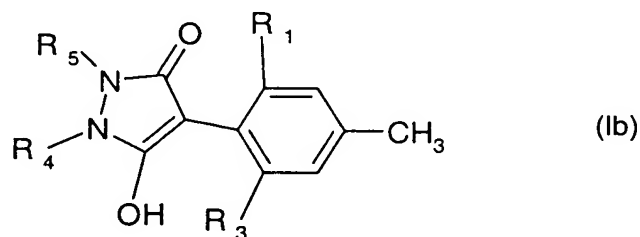
Die Verbindungen der Formel IIa sind aus DE-A-3 939 503, der Formel IIb aus DE-A-4 331 448 und der Formel IIc aus WO 99/16744 bekannt.

Die Verbindungen der Formel Ia



worin R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{37} und X_6 die unter Formel I angegebene Bedeutung besitzen, sind neu. Sie stellen deshalb einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

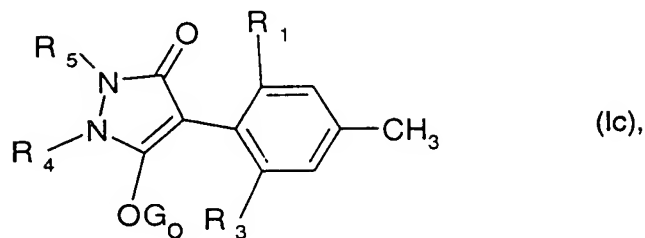
Die Verbindungen der Formel Ia können über an sich bekannte Verfahren hergestellt werden, indem man z.B. eine Verbindung der Formel Ib



in einem inerten Lösungsmittel wie z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe beispielsweise Benzol, Toluol oder Xylole; chlorierte Kohlenwasserstoffe beispielsweise Dichlormethan oder Chlorbenzol; Ketone beispielsweise Aceton oder 2-Butanon; Nitrile beispielsweise Acetonitril oder Propionitril; Ether beispielsweise Diethylether, tert.-Butylmethylether oder Di-n-propylether; Ester beispielsweise Essigsäureethylester; Amide beispielsweise N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon (NMP); Sulfoxide beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfone beispielsweise Sulfolan, in Gegenwart einer Base wie z.B. Alkylaminen beispielsweise Triethylamin oder Diisopropylethylamin; alicyclische oder aromatische Amine beispielsweise 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder Pyridin; Carbonate beispielsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder Natrium- oder Kaliumbicarbonat, in das entsprechende Salz der Formel Ic

1043/99

- 12 -



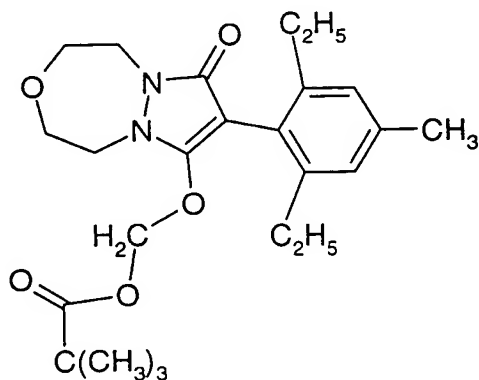
wobei in den Verbindungen der Formeln Ib und Ic die Reste R_1 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und G_0 in Abhängigkeit der verwendeten Base ein Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Sulfonium-Kation ist, überführt, und diese anschliessend mit einer Verbindung der Formel III



worin R_{37} und X_6 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, und Y eine Abgangsgruppe wie z.B. Halogen beispielsweise Chlor, Brom oder Jod bedeutet, bei Temperaturen von -20°C bis Rückflusstemperatur, vorzugsweise bei 0°C bis Rückflusstemperatur des verwendeten Lösungsmittels reagieren lässt.

Das folgende Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindungen der Formel Ia.

Beispiel H1: Herstellung von

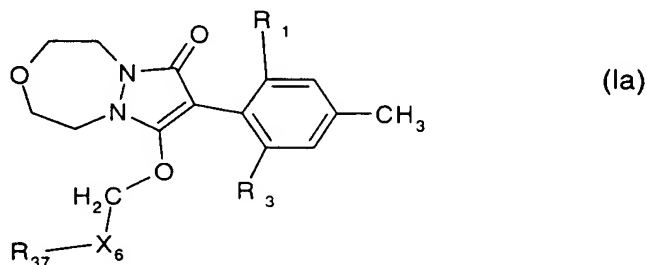


Zu 0,75 g Natriumjodid, das in 20 ml Aceton gelöst wird, wird 0,753 g Pivaloinsäure-chlormethylester zugegeben und diese Reaktionsmischung über Nacht bei 25°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 5°C abgekühlt, mit 1,58 g 8-(2,6-Diethyl-4-methyl-phenyl)-tetrahydro-pyrazolo[1,2-d][1,4,5] oxadiazepin-7,9-dion und 0,69 g Kaliumcarbonat versetzt und zuerst während einer Stunde bei 5°C und anschliessend während 24 Stunden bei 25°C nachgerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird abfiltriert und das Filtrat bei

reduziertem Druck abgedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Essigsäureethylester gelöst, mit Wasser neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten, bevorzugten Verbindungen der Formel Ia hergestellt.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel Ia



Verb. Nr.	R ₁	R ₃	-X ₆ -R ₃₇	Phys. Daten
1.001	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-C(O)C(CH ₃) ₃	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): 6,90 ppm (s, 2H); 5,20 ppm (s, 2H); 4,10 ppm (m, 2H); 3,85 ppm (m, 2H); 3,80 ppm (s, 4H); 2,80 ppm (s, 3H); 2,50 ppm (m, 4H); 1,15 ppm (t, 6H); 1,15 ppm (s, 9H).
1.002	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-CH ₃	
1.003	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-CH ₃	
1.004	-C ₂ H ₅	-C≡CH	-O-CH ₃	
1.005	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-O-CH ₃	
1.006	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-C ₂ H ₅	
1.007	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	
1.008	-C ₂ H ₅	-C≡CH	-O-C ₂ H ₅	
1.009	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-CH ₃	
1.010	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-C(O)-C(CH ₃) ₃	

Für das erfindungsgemässe Mittel bevorzugte Herbizide der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - oder C_2 -Alkoxy oder C_1 - oder C_2 -Halogenalkoxy bedeuten.

In einer weiteren Gruppe von bevorzugten Verbindungen der Formel I bilden R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe $Z_2 - CR_{14}(R_{15}) - CR_{16}(R_{17}) - O - CR_{18}(R_{19}) - CR_{20}(R_{21}) - (Z_2)$, worin R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff sind.

Ferner sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin G Wasserstoff, $-C(X_1)R_{30}$, $-C(X_2)X_3R_{31}$, $-C(X_4)NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2R_{34}$, $-P(X_5)R_{35}R_{36}$, $-CH_2X_6R_{37}$ oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel; R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_2 -alkyl, Di- $(C_1$ - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_2 -alkyl, C_3 - C_7 -Cyclalkyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_4 -Alkinyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfoxyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylidenaminooxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylaminocarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylcarbonyl- $(C_1$ - C_3 -alkyl)-amino- C_1 - C_2 -alkyl, Tri- $(C_1$ - oder C_2 -alkyl)-silyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_2 -alkyl oder Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl; R_{34} , R_{35} und R_{36} zusätzlich C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_3 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_3 -alkyl)-amino, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die aromatischen Ringe der letzten beiden Substituenten durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl oder C_1 - oder C_2 -Halogenalkyl substituiert sein können; und

R_{37} zusätzlich C_1 - C_8 -Alkylcarbonyl bedeuten.

Hiervon besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, worin G Wasserstoff, $-C(X_1)R_{30}$, $-C(X_2)X_3R_{31}$, $-C(X_4)NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2R_{34}$, $-P(X_5)R_{35}R_{36}$, $-CH_2X_6R_{37}$ oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel; R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 -

C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl oder Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl; R₃₄, R₃₅ und R₃₆ zusätzlich C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino; und R₃₇ zusätzlich C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeuten.

Auch bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel I, worin G -CH₂-X₆-R₃₇ ist; und X₆ und R₃₇ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben.

Ebenfalls bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin R₁ oder R₃, oder R₁ und R₃ C₁- oder C₂-Halogenalkoxy oder C₁- oder C₂-Hydroxyalkyl ist bzw. sind.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin G -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-NR₃₂(R₃₃), -S(O)₂-R₃₄ oder -P(X₅)R₃₅R₃₆ ist;

X₁, X₂, X₃, X₄ und X₅ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel sind;

R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅ und R₃₆ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, Di-(C₁-C₅-alkyl)-amino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₅-Alkenyloxy-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₅-Alkinyloxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylthio-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylidenaminoxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylaminocarbonyl-C₁-C₅-alkyl, Di-(C₁-C₅-alkyl)-aminocarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl(C₁-C₅-alkyl)-amino-C₁-C₅-alkyl, Tri-(C₁- oder C₂-alkyl)-silyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl sind, wobei die vorgenannten aromatischen Ringe durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können; und R₃₄, R₃₅ und R₃₆ zusätzlich C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, Di-(C₁-C₅-alkyl)-amino, Benzyloxy oder Phenoxy sind, wobei die aromatischen Ringe der letzten beiden Substituenten durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können.

Für das erfindungsgemässe Mittel bevorzugte Safener der Formel IIa sind dadurch gekennzeichnet, dass R_{22} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche gleichzeitig oder getrennt mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge des Safeners der Formel II behandelt.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formel II gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Mais und Sorghum in Betracht.

Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener der Formel II kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu

Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbizid zu Safener von 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:10 bis 10:1 und besonders bevorzugt 1:5 bis 5:1 vor.

In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 5,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbizid liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemässen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet. Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmässigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener der Formel II oder Kombinationen von diesen Safenern mit den Herbiziden der Formel I zweckmässigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemässen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formel II, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der Formel II oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden der Formel I kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formel II durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel II (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formel II nach der Methode a) (Naßbeizung).

c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formel II während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäss die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saatzfurche

Der Wirkstoff der Formel II wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatzfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatzfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Voraufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Wirkstoff der Formel II wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen:

(% = Gewichtsprozent; aktives Wirkstoffgemisch bezeichnet die Mischung aus Verbindung der Formel I mit der Verbindung der Formel II)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:	1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssiges Trägermittel:	5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %
 festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %
 Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %
 oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
 oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
 festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %
 festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I und Safener der Formel II (% = Gewichtsprozent)

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykoether	4 %	-	4 %	4 %
(36 Mol EO)				
Octylphenol-polyglykoether	-	4 %	-	2 %
(7-8 Mol EO)				
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	85 %	78 %	55 %	16 %
gemisch C ₉ -C ₁₂				

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-				

propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (Φ 0.1 - 1 mm)	99.0 %	93 %	83 %

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

<u>F5. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (Φ 0.1 - 1 mm)	98.0 %	92 %	80 %

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F6. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

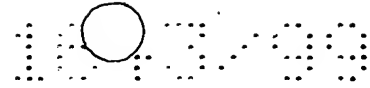
<u>F7. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den Mischungspartner der Formel II einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.



Die Fähigkeit der Safener der Formel II Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden der Formel I zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologische Beispiele

Beispiel B1: Post-emergente Anwendungen von Mischungen eines Herbizids der Formel I, worin R_1 und R_3 $-C_2H_5$ sind; R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 $-CR_{14}(R_{15})-CR_{16}(R_{17})-O-CR_{18}(R_{19})-CR_{20}(R_{21})-$ (Z_2) bilden, worin R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff sind; und G Wasserstoff ist (= Herbizid Nr. I₁), mit einem Safener der Formel IIa, worin R_{22} Ethyl bedeutet (= Safener Nr. II₁), in Weizen.

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen bis zu einem Postapplikationsstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Nachauflaufstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung mit Safenern auf die Testpflanzen oder auf mit Safenern samengebeizte Kulturpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als Emulsion, hergestellt aus einem 25%igen Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, b)) der Prüfsubstanzen mit 500 l Wasser/ha. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 9 bzw. 20 Tagen (100% Wirkung = völlig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung). Die erhaltenen Resultate zeigen, dass der verwendete Safener die durch das Herbizid der Formel I auf den Kulturpflanzen verursachte Schädigung deutlich reduzieren kann.

Beispiele für die Wirkung des erfindungsgemässen Mittels sind in Tabelle B1 aufgeführt.

643/99

Tabelle B1: Post-emergente Anwendung des Herbizids Nr. I₁ allein und in Kombination mit dem Safener Nr. II₁ auf Sommerweizen, Hartweizen und *Lolium rigidum*; Auswertung 9 bzw. 20 Tage nach Applikation.

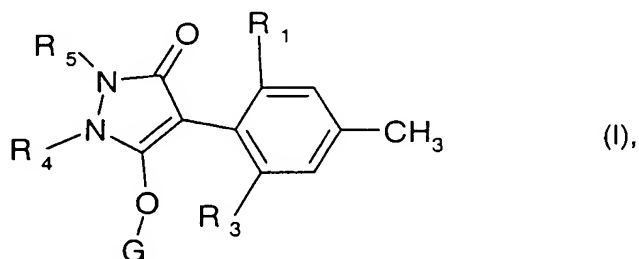
Pflanze	Auswertung [Tage]	Herbizid Nr. I ₁ [ai g/ha]			Herbizid Nr. I ₁ [ai g/ha] + Safener Nr. II ₁ [ai g/ha]		
		250	125	60	500 125	250 60	125 30
Sommer- weizen	9	60	60	60	20	10	10
Hartwei- zen	9	60	60	55	10	5	5
Sommer- weizen	20	50	40	20	15	5	0
Hartwei- zen	20	45	30	20	10	0	0
<i>Lolium</i> <i>rigidum</i>	20	100	100	95	100	95	95

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man das Wirkstoffgemisch gemäss den anderen oben genannten Formulierungsbeispielen formuliert.

Patentansprüche:

1. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - oder C_2 -Alkoxy, C_1 - oder C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - oder C_2 -Alkylcarbonyl oder C_1 - oder C_2 -Hydroxyalkyl; R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 $-CR_{14}(R_{15})-CR_{16}(R_{17})-O-CR_{18}(R_{19})-CR_{20}(R_{21})-$ (Z_2) bedeuten;

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl sind, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppe Z_2 ein Alkylenring entweder annelliert- oder spiro-gebunden sein kann, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppe Z_2 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, oder dieser Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppe Z_2 überbrückt;

G Wasserstoff, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2-R_{34}$, $-P(X_5)R_{35}R_{36}$, $-CH_2-X_6-R_{37}$ oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, Di-(C_1 - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_5 -Alkinyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylthio- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylidenaminoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Di-(C_1 - C_5 -alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 -alkyl, Tri-(C_1 - oder C_2 -alkyl)-silyl- C_1 - C_5 -alkyl,

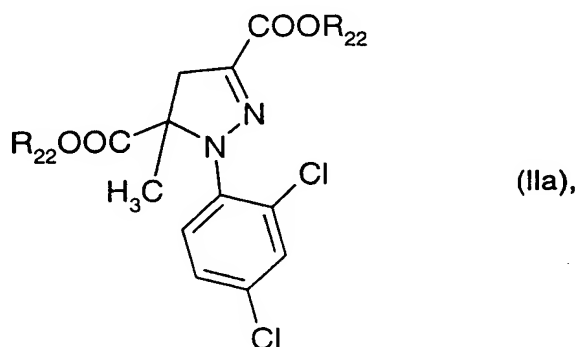
Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl sind, wobei die vorgenannten aromatischen Ringe durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können;

R₃₄, R₃₅ und R₃₆ zusätzlich C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, Di-(C₁-C₅-alkyl)-amino, Benzyloxy oder Phenoxy sind, wobei die aromatischen Ringe der letzten beiden Substituenten durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können; und

R₃₇ zusätzlich C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl ist,

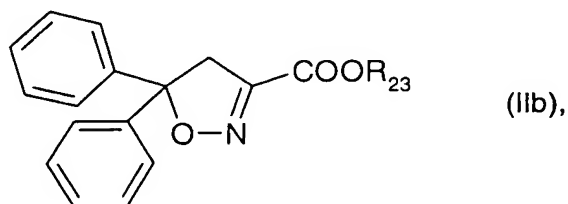
sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel IIa



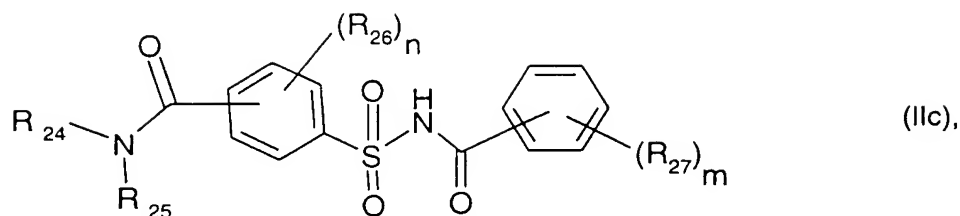
worin

R₂₂ Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation, oder Ethyl ist, oder der Formel IIb



worin

R₂₃ Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation, oder Ethyl ist, oder der Formel IIc



worin R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl sind;

R_{26} Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl;

R_{27} Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder Nitro;

n 0, 1, 2 oder 3; und

m 1 oder 2 sind, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - oder C_2 -Alkoxy oder C_1 - oder C_2 -Halogenalkoxy bedeuten.

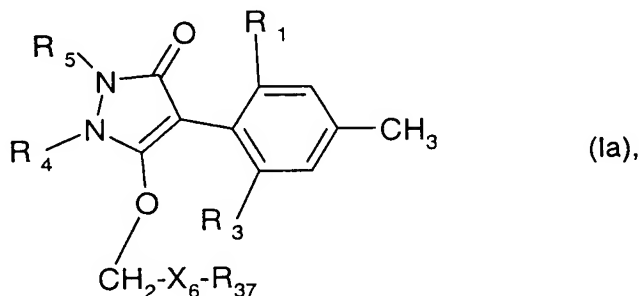
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 - $CR_{14}(R_{15})$ - $CR_{16}(R_{17})$ -O- $CR_{18}(R_{19})$ - $CR_{20}(R_{21})$ - (Z_2) bilden, worin R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff sind.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I G Wasserstoff, - $C(X_1)$ - R_{30} , - $C(X_2)$ - X_3 - R_{31} , - $C(X_4)$ - $NR_{32}(R_{33})$, - $S(O)_2$ - R_{34} , - $P(X_5)R_{35}R_{36}$, - CH_2 - X_6 - R_{37} oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel; R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_2 -alkyl, Di-(C_1 - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_2 -alkyl, C_3 - C_7 -Cyclalkyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_4 -Alkynyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfoxyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylidenaminooxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylaminocarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -

Alkylcarbonyl(C₁-C₃-alkyl)-amino-C₁-C₂-alkyl, Tri-(C₁- oder C₂-alkyl)-silyl-C₁-C₃-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl oder Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl; R₃₄, R₃₅ und R₃₆ zusätzlich C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die aromatischen Ringe der letzten beiden Substituenten durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können; und R₃₇ zusätzlich C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeuten.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass G Wasserstoff, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-NR₃₂(R₃₃), -S(O)₂-R₃₄, -P(X₅)R₃₅R₃₆; -CH₂-X₆-R₃₇ oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist; X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ und X₆ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel; R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆ und R₃₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl oder Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl; R₃₄, R₃₅ und R₃₆ zusätzlich C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino; und R₃₇ zusätzlich C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeuten.

6. Verbindungen der Formel Ia



worin R₁, R₃, R₄, R₅, R₃₇ und X₆ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

7. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche gleichzeitig oder getrennt mit einer herbizid wirksamen



Menge eines Herbizids der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel II behandelt.

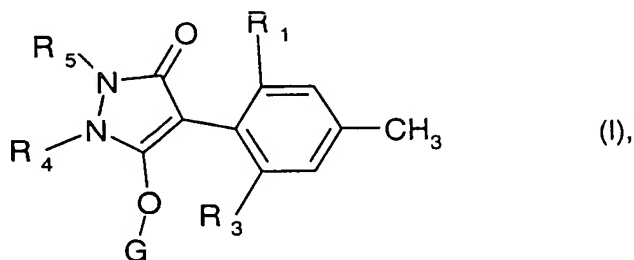
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Nutzpflanzenkulturen oder Anbauflächen für die Nutzpflanzenkulturen mit 0,001 bis 2 kg/ha eines Herbizids der Formel I und einer Menge von 0,001 bis 0,5 kg/ha eines Safeners der Formel II behandelt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Getreide, Mais und Sorghum handelt.

Zusammenfassung

Selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen enthaltend

a) eine herbizid-wirksame Menge einer Verbindung der Formel I



worin R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - oder C_2 -Alkoxy, C_1 - oder C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - oder C_2 -Alkylcarbonyl oder C_1 - oder C_2 -Hydroxyalkyl; R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 $-CR_{14}(R_{15})-CR_{16}(R_{17})-O-CR_{18}(R_{19})-CR_{20}(R_{21})-$ (Z_2) bedeuten;

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl sind, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppe Z_2 ein Alkylenring entweder annelliert- oder spiro-gebunden sein kann, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppe Z_2 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, oder dieser Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppe Z_2 überbrückt;

G Wasserstoff, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2-R_{34}$, $-P(X_5)R_{35}R_{36}$, $-CH_2-X_6-R_{37}$ oder ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammonium-Kation ist;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, Di-(C_1 - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_5 -Alkinyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylthio- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfoxyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylidenaminooxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Di-(C_1 - C_5 -alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl-amino- C_1 - C_5 -alkyl, Tri-(C_1 - oder C_2 -alkyl)-silyl- C_1 - C_5 -alkyl,

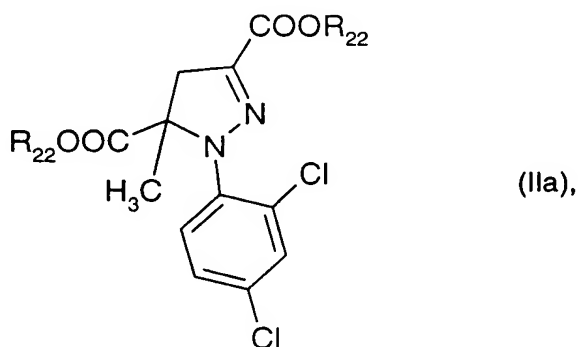
Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl sind, wobei die vorgenannten aromatischen Ringe durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können;

R₃₄, R₃₅ und R₃₆ zusätzlich C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, Di-(C₁-C₅-alkyl)-amino, Benzyloxy oder Phenoxy sind, wobei die aromatischen Ringe der letzten beiden Substituenten durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können; und

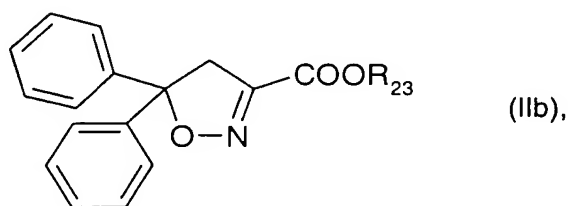
R₃₇ zusätzlich C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl ist,

sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, und

b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel IIa



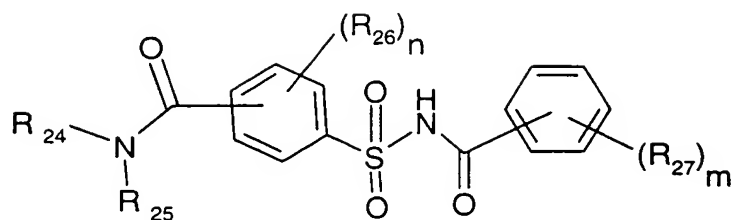
oder der Formel IIb



oder der Formel IIc

643/99

- 32 -



(IIc),

worin die Substituenten R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, n und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

300/070766 053100
00/070766
JC10 Rec'd PCT/PTO 06 MAR 2002

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, **ADRIAN PAUL BROWN, M.A., M.I.L., M.I.T.I.**, declare

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, residing at 5 Gilbert Road, London, SE11 4NZ.
2. That I am well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is a true translation into the English language of the certified copy of Swiss Patent Application No 1999 1643/99 filed on 7th September 1999.
4. That all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardise the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

DECLARED THIS 21st DAY OF FEBRUARY 2002

A. P. Brown

A. P. BROWN



SWISS CONFEDERATION

Certificate

The accompanying documents agree with the original technical supporting documents of the Patent Application for Switzerland and Liechtenstein indicated on the following page. Switzerland and the Principality of Liechtenstein form a single area of protection. Protection can therefore be requested only for the two countries jointly.

Bern, 5th July 2000

Seal: Federal
Office for
Intellectual
Property

Federal Office for Intellectual Property

Patents Administration

[signature]
Rolf Hofstetter

PTO/PCT Rec'd 03 MAR 2002

Patent Application No. 1999 1643/99

FILING CERTIFICATE (Art. 46 para. 5 PatV)

The Federal Office for Intellectual Property certifies the receipt of the Swiss Patent Application detailed below.

Title:

Herbicidal composition.

Patent Applicant:

Novartis AG

Schwarzwaldallee 215

4058 Basle

Date of Application: 07.09.1999

Probable classes: A01N, C07D

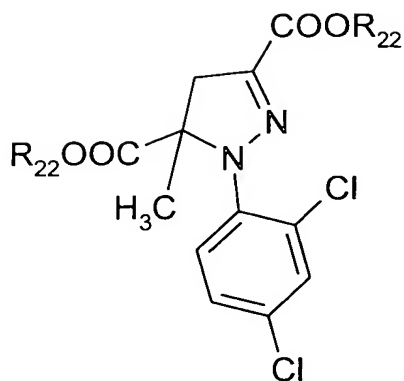
Herbicidal composition

The present invention relates to new selectively herbicidal compositions for controlling grasses and weeds in crops of useful plants, especially in crops of cereals, maize and sorghum, which compositions comprise a herbicide and a safener (counter-agent, antidote) and protect the useful plants, but not the weeds, against the phytotoxic action of the herbicide, and also to the use of such a composition for controlling weeds in crops of useful plants.

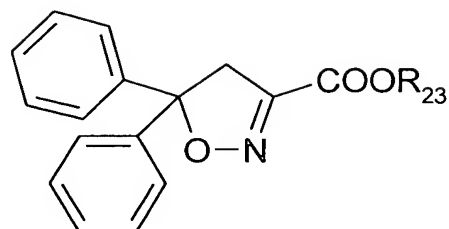
When using herbicides, the cultivated plants may also suffer considerable damage, depending on, for example, the amount of herbicide and the method of application, the species of cultivated plant, the nature of the soil and climatic conditions, for example hours of daylight, temperature and amounts of rainfall. In order to deal with that and similar problems, various substances have already been proposed as safeners, which are capable of antagonising the harmful effect of the herbicide on the cultivated plant, that is to say are capable of protecting the cultivated plant, without appreciably impairing the herbicidal action on the weeds to be controlled. It has been found that the proposed safeners often act very specifically both with respect to the cultivated plants and with respect to the herbicide, and in some cases also in dependence on the method of application, that is to say, a particular safener is often suitable only for a particular cultivated plant and a specific class of herbicidal substance or a particular herbicide. For example, WO 96/21652 and PCT/EP Application No. 99/01593 disclose compounds that protect the cultivated plants from the phytotoxic action of herbicides such as, for example, 3-hydroxy-4-aryl-5-oxopyrazoline derivatives.

It has now been found that compounds of formula IIa

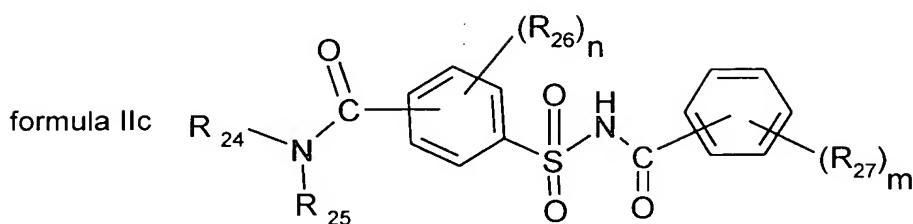




, of formula IIb



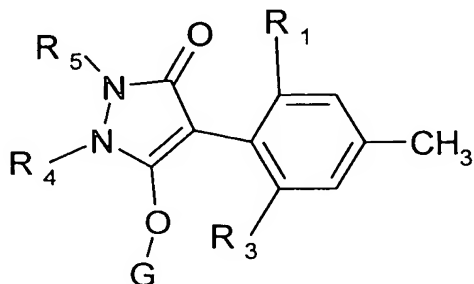
and of



are suitable for protecting cultivated plants from the phytotoxic action of a particular class of specific, substituted 3-hydroxy-4-aryl-5-oxopyrazoline herbicides.

Accordingly, a selectively herbicidal composition is proposed according to the invention which, in addition to customary inert formulation adjuvants, for example carriers, solvents and wetting agents, comprises as active ingredient a mixture of

a) a herbicidally effective amount of a herbicide of formula I



(I),

wherein R_1 and R_3 are, each independently of the other, ethyl, haloethyl, ethynyl, C_1 - or C_2 -alkoxy, C_1 - or C_2 -haloalkoxy, C_1 - or C_2 -alkylcarbonyl or C_1 - or C_2 -hydroxyalkyl;

R_4 and R_5 together are a group Z_2 $-CR_{14}(R_{15})-CR_{16}(R_{17})-O-CR_{18}(R_{19})-CR_{20}(R_{21})-$ (Z_2);

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} are, each independently of the others, hydrogen, halogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 haloalkyl, wherein an alkylene ring may be either fused or spiro-

bound to the carbon atoms of the group Z_2 , which alkylene ring, together with the carbon atoms of the group Z_2 , contains from 2 to 6 carbon atoms and may be interrupted by oxygen, or the alkylene ring bridges at least one ring atom of the group Z_2 ;

G is hydrogen, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2-R_{34}$, $-P(X_5)R_{35}R_{36}$, $-CH_2-X_6-R_{37}$ or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 and X_6 are, each independently of the others, oxygen or sulfur;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} and R_{37} are, each independently of the others, hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_1 - C_{10} haloalkyl, C_1 - C_{10} cyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_2 - C_5 -alkenyl, C_2 - C_5 haloalkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_1 - C_5 alkylamino- C_1 - C_5 alkyl, $di(C_1$ - C_5 alkyl)amino- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkenyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkynyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylthio- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 -alkylsulfonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_2 - C_8 alkylideneaminoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, $di(C_1$ - C_5 alkyl)amino-carbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- $(C_1$ - C_5 alkyl)-amino- C_1 - C_5 alkyl, $tri(C_1$ - or C_2 -alkyl)silyl- C_1 - C_5 alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl- C_1 - C_5 alkyl, heteroaryl- C_1 - C_5 alkyl, phenoxy- C_1 - C_5 alkyl or heteroaryloxy- C_1 - C_5 alkyl, wherein the aforementioned aromatic rings may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, $di(C_1$ - C_4 alkyl)-amino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl or by C_1 - or C_2 -haloalkyl;

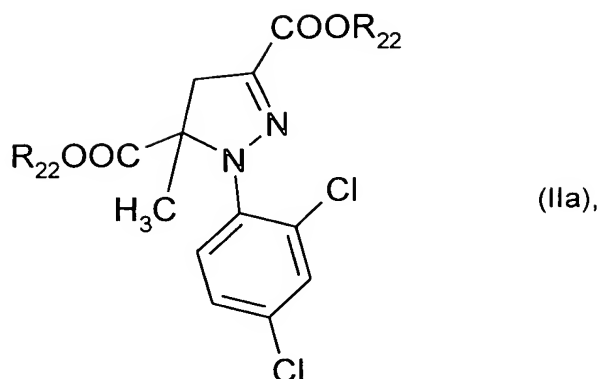
R_{34} , R_{35} and R_{36} are, in addition, C_1 - C_{10} alkoxy, C_1 - C_{10} haloalkoxy, C_1 - C_5 alkylamino, $di(C_1$ - C_5 -alkyl)amino, benzyloxy or phenoxy, wherein the aromatic rings of the last two substituents may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl or by C_1 - or C_2 -haloalkyl; and

R_{37} is, in addition, C_1 - C_{10} alkylcarbonyl,

and salts and diastereoisomers of compounds of formula I, and

b) an amount, which is effective for antagonism of the herbicide, of a safener of formula IIa

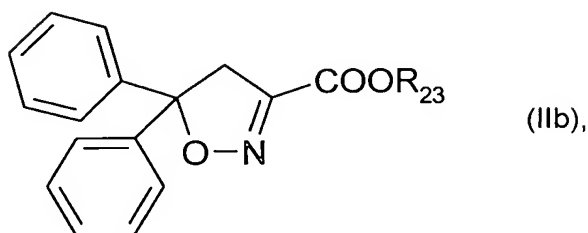




wherein

R_{22} is hydrogen, or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation, or ethyl,

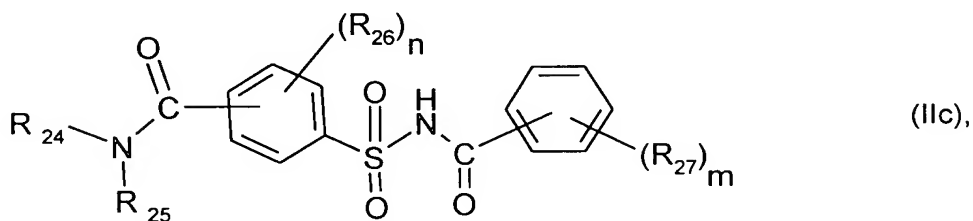
or of formula IIb



wherein

R_{23} is hydrogen, or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation, or ethyl,

or of formula IIc



wherein R_{24} and R_{25} are, each independently of the other, hydrogen, C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 alkynyl or C_3 - C_6 cycloalkyl;

R_{26} is halogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_6 haloalkyl;

R_{27} is halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_4 alkoxycarbonyl or nitro;

n is 0, 1, 2 or 3; and

m is 1 or 2.

Depending on the substituents R_1 , R_3 , R_4 , R_5 and G, the compounds of formula I may be in the form of geometric and/or optical isomers and isomeric mixtures (atropisomers) and, when G is hydrogen, a metal ion equivalent, a sulfonium cation or an ammonium cation, in the form of tautomers and tautomeric mixtures.

The present invention also includes the salts that the compounds of formula I may form with acids. Suitable acids for the formation of acid addition salts are both organic and inorganic acids. Examples of such acids are hydrochloric acid, hydrobromic acid, nitric acid, phosphoric acids, sulfuric acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, organic sulfonic acids, lactic acid, tartaric acid, citric acid and salicylic acid.

The compounds of formula I wherein G is hydrogen can, because of their acidity, readily be converted, in the presence of bases (proton acceptors), into the corresponding salts (wherein G is, for example, a metal ion equivalent or an ammonium cation), as described, for example, in EP-A-0 508 126. Any conventional proton acceptor can be used as the base. The salts are, for example, alkali metal salts, e.g. sodium and potassium salts; alkaline earth metal salts, e.g. calcium and magnesium salts; ammonium salts, that is to say unsubstituted ammonium salts and mono- or poly-substituted ammonium salts, e.g. triethylammonium and methylammonium salts, or are salts with other organic bases or other cations, e.g. sulfonium cations. Sulfonium cations are, for example, tri(C_1 - C_4 alkyl)sulfonium cations, which can be obtained from the corresponding alkali metal salts, for example by salt conversion, for example using a cation exchanger.

Among the alkali metal and alkaline earth metal hydroxides used as salt formers, emphasis is to be given to, for example, the hydroxides of lithium, sodium, potassium, magnesium or calcium, but especially those of sodium and potassium. Suitable salt formers are described, for example, in WO 97/41112.

Examples of suitable amines for ammonium salt formation that come into consideration are ammonia as well as primary, secondary and tertiary C_1 - C_{18} alkylamines, C_1 - C_4 hydroxyalkyl-

amines and C₂-C₄alkoxyalkylamines, for example methylamine, ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, the four butylamine isomers, n-amylamine, isoamylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, heptadecylamine, octadecylamine, methyl-ethylamine, methyl-isopropylamine, methyl-hexylamine, methyl-nonylamine, methyl-pentadecylamine, methyl-octadecylamine, ethyl-butylamine, ethyl-heptylamine, ethyl-octylamine, hexyl-heptylamine, hexyl-octylamine, dimethylamine, diethylamine, di-n-propylamine, diisopropylamine, di-n-butylamine, di-n-amylamine, diisoamylamine, dihexylamine, diheptylamine, dioctylamine, ethanolamine, n-propanolamine, isopropanolamine, N,N-diethanolamine, N-ethylpropanolamine, N-butyl-ethanolamine, allylamine, n-butenyl-2-amine, n-pentenyl-2-amine, 2,3-dimethylbutenyl-2-amine, dibutenyl-2-amine, n-hexenyl-2-amine, propylenediamine, trimethylamine, triethylamine, tri-n-propylamine, triisopropylamine, tri-n-butylamine, triisobutylamine, tri-sec-butylamine, tri-n-amylamine, methoxyethylamine and ethoxyethylamine; heterocyclic amines, for example pyridine, quinoline, isoquinoline, morpholine, N-methylmorpholine, thiomorpholine, piperidine, pyrrolidine, indoline, quinuclidine and azepine; primary aryl amines, for example anilines, methoxyanilines, ethoxyanilines, o-, m- and p-toluidines, phenylenediamines, benzidines, naphthylamines and o-, m- and p-chloroanilines; but especially triethylamine, isopropylamine and diisopropylamine.

In the above definitions, halogen is to be understood as fluorine, chlorine, bromine or iodine, preferably fluorine, chlorine or bromine.

The alkyl groups occurring in the substituent definitions are, for example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl or tert-butyl, and the pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl and decyl isomers.

Haloalkyl groups preferably have a chain length of from 1 to 6 carbon atoms. Haloalkyl is, for example, fluoromethyl, difluoromethyl, difluorochloromethyl, trifluoromethyl, chloromethyl, dichloromethyl, dichlorofluoromethyl, trichloromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-fluoroethyl, 2-chloroethyl, 2,2-difluoroethyl, 2,2-dichloroethyl, 2,2,2-trichloroethyl or pentafluoroethyl, preferably trichloromethyl, difluoromethyl, difluorochloromethyl, trifluoromethyl or dichlorofluoromethyl.



Alkoxy groups preferably have a chain length of from 1 to 6 carbon atoms. Alkoxy is, for example, methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, or a pentyloxy or hexyloxy isomer, preferably methoxy, ethoxy or n-propoxy.

Haloalkoxy is, for example, fluoromethoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, 2,2,2-trifluoroethoxy, 1,1,2,2-tetrafluoroethoxy, 2-fluoroethoxy, 2-chloroethoxy or 2,2,2-trichloroethoxy.

There may be mentioned as examples of alkenyl radicals vinyl, allyl, methallyl, 1-methylvinyl, but-2-en-1-yl, pentenyl and 2-hexenyl; preferably alkenyl radicals having a chain length of from 2 to 6 carbon atoms.

There may be mentioned as examples of alkynyl radicals ethynyl, propargyl, 1-methylpropargyl, 3-butylnyl, but-2-yn-1-yl, 2-methylbut-3-yn-2-yl, but-3-yn-2-yl, 1-pentylnyl, pent-4-yn-1-yl and 2-hexynyl; preferably alkynyl radicals having a chain length of from 2 to 6 carbon atoms.

Suitable haloalkenyl radicals include alkenyl groups substituted one or more times by halogen, halogen being in particular bromine or iodine and especially fluorine or chlorine, for example 2- and 3-fluoropropenyl, 2- and 3-chloropropenyl, 2- and 3-bromopropenyl, 2,2-difluoro-1-methylvinyl, 2,3,3-trifluoropropenyl, 3,3,3-trifluoropropenyl, 2,3,3-trichloropropenyl, 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-yl and 4,4,4-trichlorobut-2-en-1-yl. Preferred alkenyl radicals substituted once, twice or three times by halogen are those having a chain length of from 2 to 5 carbon atoms. The alkenyl groups may be substituted by halogen at saturated or unsaturated carbon atoms.

Alkenyloxy is, for example, allyloxy, methallyloxy or but-2-en-1-yloxy.

Alkynyloxy is, for example, propargyloxy or 1-methylpropargyloxy.

Alkoxyalkyl groups have preferably from 2 to 10 carbon atoms. Alkoxyalkyl is, for example, methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, n-propoxymethyl, n-propoxyethyl, isopropoxymethyl or isopropoxyethyl.



Suitable cycloalkyl substituents contain from 3 to 8 carbon atoms and are, for example, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl or cyclooctyl.

Alkylcarbonyl is especially acetyl or propionyl.

Alkoxy carbonyl is, for example, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, n-propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl or a butoxycarbonyl, pentyloxycarbonyl or hexyloxycarbonyl isomer, preferably methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl.

Phenyl *per se* or as part of a substituent, for example phenoxyalkyl or benzyloxy, may be in substituted form, in which case the substituents may, as desired, be in the ortho-, meta- and/or para-position. Preferred positions for the substituents are the ortho- and para-position to the ring attachment point. Phenyl substituents are, for example, halogen, C₁- or C₂-haloalkyl, hydroxy, C₁- or C₂-alkoxy, C₁-C₅alkoxycarbonyl, C₁- or C₂alkylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, nitro, cyano, amino or dimethylamino.

Alkylthio groups preferably have a chain length of from 1 to 5 carbon atoms. Alkylthio is, for example, methylthio, ethylthio, propylthio, butylthio, pentylthio or hexylthio, or a branched isomer thereof, but is preferably methylthio or ethylthio.

Alkylsulfoxy is, for example, methylsulfoxy, ethylsulfoxy, n-propylsulfoxy, isopropylsulfoxy, n-butylsulfoxy, isobutylsulfoxy, sec-butylsulfoxy or tert-butylsulfoxy, preferably methylsulfoxy or ethylsulfoxy.

Alkylsulfonyl is, for example, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, n-propylsulfonyl, isopropylsulfonyl, n-butylsulfonyl, isobutylsulfonyl, sec-butylsulfonyl or tert-butylsulfonyl, preferably methylsulfonyl or ethylsulfonyl.

Alkylamino is, for example, methylamino, ethylamino, n-propylamino, isopropylamino or a butyl- or pentyl-amine isomer.

Dialkylamino is, for example, dimethylamino, methylethylamino, diethylamino, n-propylmethylamino, dibutylamino or diisopropylamino.

Alkylthioalkyl is, for example, methylthiomethyl, methylthioethyl, ethylthiomethyl, ethylthioethyl, n-propylthiomethyl, n-propylthioethyl, isopropylthiomethyl or isopropylthioethyl.

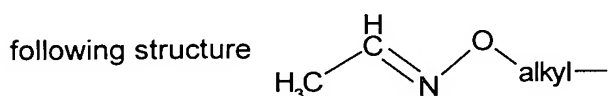
Hydroxyalkyl is, for example, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl or 3-hydroxypropyl.

Cyanoalkyl is, for example, cyanomethyl, cyanoethyl, cyanoeth-1-yl or cyanopropyl.

Aminoalkyl is, for example, aminomethyl, aminoethyl, aminoeth-1-yl or aminopropyl.

Nitroalkyl is, for example, nitromethyl, 2-nitroethyl or 3-nitropropyl.

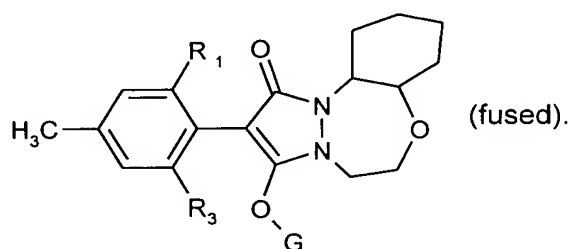
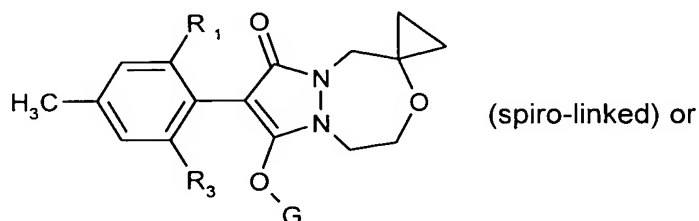
Alkylideneaminoxy-alkyl radicals are oxime ether substituents, for example having the



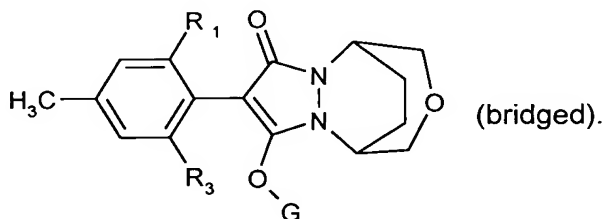
Heteroaryl radicals *per se* or as part of a substituent, for example heteroaryloxy-alkyl, are usually 5- or 6-membered aromatic heterocycles that contain preferably from 1 to 3 hetero atoms, such as N, S and/or O. Examples of suitable heteroaryl radicals are pyridyl, pyrimidyl, thienyl, triazinyl, thiazolyl, triazolyl, thiadiazolyl, imidazolyl, oxazolyl, isoxazolyl, pyrazinyl, furyl, pyrazolyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, quinoxalyl, indolyl and quinolyl. Those hetero-aromatic radicals may, in addition, be substituted, for example by halogen, C₁- or C₂-halo-alkyl, hydroxy, C₁- or C₂-alkoxy, C₁- or C₂-alkylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl, amino, dimethylamino, nitro or by cyano.

Meanings corresponding to those given hereinbefore can also be ascribed to the substituents in composite definitions, such as, for example alkylamino-alkyl, dialkylamino-alkyl, cycloalkyl-alkyl, alkenyloxy-alkyl, alkynyloxy-alkyl, alkylsulfoxy-alkyl, alkylsulfonyl-alkyl, alkylcarbonyl-alkyl, alkoxycarbonyl-alkyl, alkylaminocarbonyl-alkyl, dialkylaminocarbonyl-alkyl, alkylcarbonylamino-alkyl, alkylcarbonyl(alkyl)-amino-alkyl, phenyl-alkyl and heteroaryl-alkyl.

Compounds of formula I wherein an alkylene ring may be fused or spiro-bound to the group Z_2 , which alkylene ring, together with the carbon atoms of the group Z_2 , contains from 2 to 6 carbon atoms, have, for example, the following structure



Compounds of formula I wherein in the group Z_2 an alkylene ring bridges at least one ring atom of the group Z_2 have, for example, the following structure

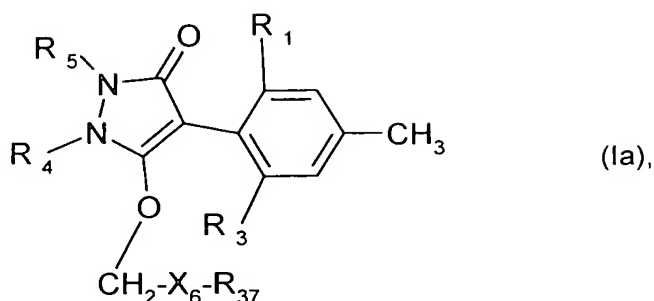


In the definitions for cyanoalkyl, alkylcarbonyl, alkylcarbonylamino and alkoxy carbonyl, the carbon atom of the cyano or carbonyl is not included in the lower and upper limits given for the number of carbons in each particular case.

The compounds of formula I, except for those derivatives wherein G is $-\text{CH}_2-\text{X}_6-\text{R}_{37}$, are known from PCT/EP Application No. 99/01593 and can be prepared analogously to the methods described therein and in EP-A-0 508 126.

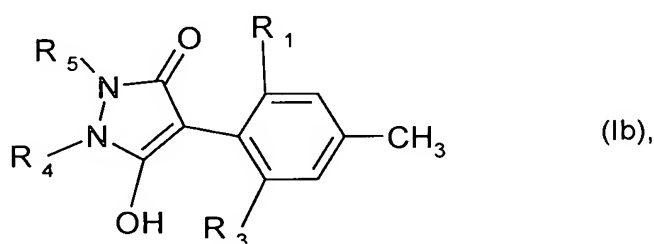
The compounds of formula IIa are known from DE-A-3 939 503, those of formula IIb from DE-A-4 331 448 and those of formula IIc from WO 99/16744.

The compounds of formula Ia



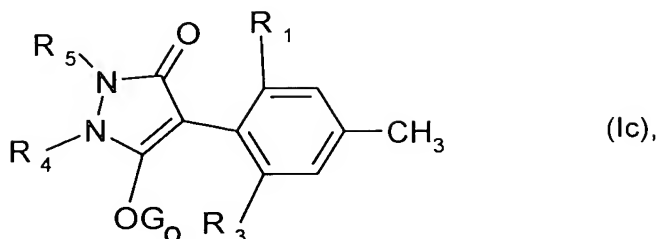
wherein R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{37} and X_6 are as defined for formula I, are new and are therefore also included in the present invention.

The compounds of formula Ia can be prepared using processes known *per se*, for example by converting a compound of formula Ib



in an inert solvent, for example an aromatic hydrocarbon, e.g. benzene, toluene or a xylene; a chlorinated hydrocarbon, e.g. dichloromethane or chlorobenzene; a ketone, e.g. acetone or 2-butanone; a nitrile, e.g. acetonitrile or propionitrile; an ether, e.g. diethyl ether, tert-butyl-methyl ether or di-n-propyl ether; an ester, e.g. ethyl acetate; an amide, e.g. N,N-dimethyl-formamide or N-methylpyrrolidone (NMP); a sulfoxide, e.g. dimethyl sulfoxide (DMSO) or a sulfone, e.g. sulfolane, in the presence of a base, for example an alkylamine, e.g. triethyl-amine or diisopropylethylamine; an alicyclic or aromatic amine, e.g. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO) or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) or pyridine; a carbonate, e.g. sodium or potassium carbonate, or sodium or potassium bicarbonate, into the corresponding salt of formula Ic





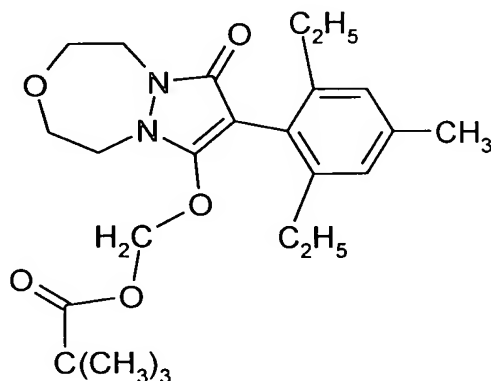
wherein the radicals R_1 , R_3 , R_4 and R_5 in the compounds of formulae Ib and Ic are as defined for formula I and G_0 is an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or sulfonium cation, depending on the base used, and then reacting the compound of formula Ic with a compound of formula III



wherein R_{37} and X_6 are as defined for formula I and Y is a leaving group, for example halogen, e.g. chlorine, bromine or iodine, at temperatures of from -20°C to reflux temperature, preferably at from 0°C to the reflux temperature of the solvent used.

The Example that follows illustrates the preparation of compounds of formula Ia.

Example P1: Preparation of



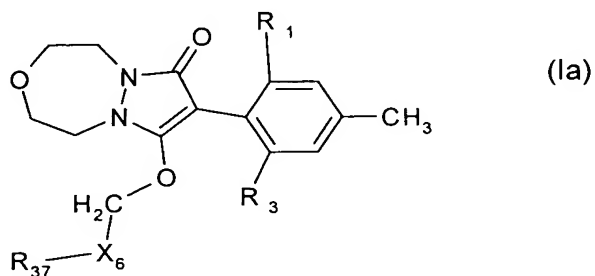
0.753 g of pivalic acid chloromethyl ester is added to 0.75 g of sodium iodide dissolved in 20 ml of acetone, and the reaction mixture is stirred overnight at 25°C . The reaction mixture is cooled to 5°C ; 1.58 g of 8-(2,6-diethyl-4-methylphenyl)tetrahydropyrazolo[1,2-d][1,4,5]-oxadiazepine-7,9-dione and 0.69 g of potassium carbonate are added and the reaction mixture is stirred first for one hour at 5°C and then for 24 hours at 25°C . The resulting reaction mixture is filtered and the filtrate is concentrated by evaporation under reduced



pressure. The residue is dissolved in 100 ml of ethyl acetate, washed with water until neutral, dried over sodium sulfate and concentrated by evaporation.

The preferred compounds of formula Ia listed in Table 1 below are prepared in an analogous manner.

Table 1: Compounds of formula Ia



Comp. No.	R ₁	R ₃	-X ₆ -R ₃₇	Phys. data
1.001	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-C(O)C(CH ₃) ₃	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): 6.90 ppm (s, 2H); 5.20 ppm (s, 2H); 4.10 ppm (m, 2H); 3.85 ppm (m, 2H); 3.80 ppm (s, 4H); 2.80 ppm (s, 3H); 2.50 ppm (m, 4H); 1.15 ppm (t, 6H); 1.15 ppm (s, 9H).
1.002	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-CH ₃	
1.003	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-CH ₃	
1.004	-C ₂ H ₅	-C≡CH	-O-CH ₃	
1.005	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-O-CH ₃	
1.006	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-C ₂ H ₅	
1.007	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	
1.008	-C ₂ H ₅	-C≡CH	-O-C ₂ H ₅	
1.009	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-CH ₃	
1.010	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-O-C(O)-C(CH ₃) ₃	

Herbicides of formula I that are preferred for the composition according to the invention are those wherein R_1 and R_3 are, each independently of the other, ethyl, haloethyl, ethynyl, C_1 - or C_2 -alkoxy or C_1 - or C_2 -haloalkoxy.

In a further group of preferred compounds of formula I, R_4 and R_5 together form a group Z_2 - $CR_{14}(R_{15})$ - $CR_{16}(R_{17})$ -O- $CR_{18}(R_{19})$ - $CR_{20}(R_{21})$ - (Z_2), wherein R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} are hydrogen.

Preference is given also to those compounds of formula I wherein G is hydrogen, - $C(X_1)$ - R_{30} , - $C(X_2)$ - X_3 - R_{31} , - $C(X_4)$ - $NR_{32}(R_{33})$, - $S(O)_2$ - R_{34} , - $P(X_5)R_{35}R_{36}$, - CH_2 - X_6 - R_{37} or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 and X_6 are, each independently of the others, oxygen or sulfur; R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} and R_{37} are, each independently of the others, hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, C_1 - C_8 cyanoalkyl, C_1 - C_8 nitroalkyl, C_1 - C_8 aminoalkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_2 - C_5 haloalkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_1 - C_5 alkyl-amino- C_1 - C_2 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)amino- C_1 - C_2 alkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl, C_2 - C_4 alkenyloxy- C_1 - C_4 alkyl, C_3 - C_4 alkynyloxy- C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkylthio- C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_2 alkylsulfoxy- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_2 alkylsulfonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_2 - C_8 alkylideneaminooxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_5 alkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 alkyl, di(C_1 - C_4 alkyl)aminocarbonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_2 alkylcarbonyl-(C_1 - C_3 alkyl)-amino- C_1 - C_2 alkyl, tri(C_1 - or C_2 -alkyl)silyl- C_1 - C_3 -alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl- C_1 - C_2 alkyl, heteroaryl- C_1 - C_2 alkyl, phenoxy- C_1 - C_2 alkyl or heteroaryloxy- C_1 - C_2 alkyl; R_{34} , R_{35} and R_{36} are, in addition, C_1 - C_6 alkoxy, C_1 - C_6 haloalkoxy, C_1 - C_3 alkylamino, di(C_1 - C_3 alkyl)amino, benzyloxy or phenoxy, wherein the aromatic rings of the last two substituents may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C_1 - C_5 -alkoxycarbonyl or by C_1 - or C_2 -haloalkyl; and

R_{37} is, in addition, C_1 - C_8 alkylcarbonyl.

Among those, special preference is given to those compounds wherein G is hydrogen, - $C(X_1)$ - R_{30} , - $C(X_2)$ - X_3 - R_{31} , - $C(X_4)$ - $NR_{32}(R_{33})$, - $S(O)_2$ - R_{34} , - $P(X_5)R_{35}R_{36}$, - CH_2 - X_6 - R_{37} or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 and X_6 are, each independently of the others, oxygen or sulfur; R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} and R_{37} are, each independently of the others, hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_2 - C_5 haloalkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl, phenyl,

heteroaryl, phenyl- C_1 - C_2 alkyl, heteroaryl- C_1 - C_2 alkyl, phenoxy- C_1 - C_2 alkyl or heteroaryloxy- C_1 - C_2 alkyl; R_{34} , R_{35} and R_{36} are, in addition, C_1 - C_6 alkoxy, C_1 - C_3 alkylamino or di(C_1 - C_3 alkyl)-amino; and R_{37} is, in addition, C_1 - C_8 alkylcarbonyl.

Preference is also given to those compounds of formula I wherein G is $-CH_2-X_6-R_{37}$ and X_6 and R_{37} are as defined for formula I.

Preference is likewise given to compounds of formula I wherein R_1 or R_3 is, or R_1 and R_3 are, C_1 - or C_2 -haloalkoxy or C_1 - or C_2 -hydroxyalkyl.

Preference is also given to compounds of formula I wherein G is $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-NR_{32}(R_{33})$, $-S(O)_2-R_{34}$ or $-P(X_5)R_{35}R_{36}$;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 and X_5 are, each independently of the others, oxygen or sulfur;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} and R_{36} are, each independently of the others, C_1 - C_{10} cyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_1 - C_5 alkylamino- C_1 - C_5 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)amino- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkenyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkynyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylthio- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_2 - C_8 -alkylideneaminoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)aminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 alkyl)-amino- C_1 - C_5 alkyl, tri(C_1 - or C_2 -alkyl)silyl- C_1 - C_5 alkyl, phenyl- C_1 - C_5 alkyl, heteroaryl- C_1 - C_5 alkyl, phenoxy- C_1 - C_5 alkyl or heteroaryloxy- C_1 - C_5 alkyl, wherein the afore-mentioned aromatic rings may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, di(C_1 - C_4 alkyl)amino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl or by C_1 - or C_2 -haloalkyl; and

R_{34} , R_{35} and R_{36} are, in addition, C_1 - C_{10} alkoxy, C_1 - C_{10} haloalkoxy, C_1 - C_5 alkylamino, di(C_1 - C_5 alkyl)amino, benzyloxy or phenoxy, wherein the aromatic rings of the last two substituents may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl or by C_1 - or C_2 -haloalkyl.

Safeners of formula IIa preferred for the composition according to the invention are those wherein R_{22} is hydrogen or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation.

The invention relates also to a method for the selective control of weeds in crops of useful plants, which method comprises treating the useful plants, their seeds or seedlings or the crop area thereof with, simultaneously or separately, a herbicidally effective amount of the herbicide of formula I and an amount, which is effective for antagonism of the herbicide, of the safener of formula II.

Cultivated plants that may be protected against the harmful effect of the above-mentioned herbicides by means of the safeners of formula II are especially cereals, maize and sorghum.

Crops are to be understood as including those that have been made tolerant to herbicides or classes of herbicides by means of conventional breeding or genetic engineering methods.

The weeds to be controlled may be both monocots and dicots, for example *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum halepense*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* and *Veronica*.

Crop areas are areas of land on which the cultivated plants are already growing or in which the seeds of those cultivated plants have been sown, and also areas of land on which it is intended to grow those cultivated plants.

A safener of formula II may, depending on the intended purpose, be used to pre-treat the seed material of the cultivated plant (dressing the seed or the seedlings) or may be incorporated into the soil before or after sowing. It may, however, also be applied, alone or together with the herbicide after the emergence of the plants. The treatment of the plants or seed with the safener can therefore, in principle, be effected independently of the time at which the herbicide is applied. The treatment of the plant can, however, also be carried out by applying the herbicide and the safener simultaneously (for example in the form of a tank mixture). The rate of application of the safener in relation to the herbicide depends largely on



the method of application. In the case of field treatment, which is effected either using a tank mixture with a combination of the safener and the herbicide or by the separate application of the safener and the herbicide, the ratio of herbicide to safener is generally from 1:100 to 100:1, preferably from 1:10 to 10:1, and especially from 1:5 to 5:1.

In the case of field treatment, from 0.001 to 5.0 kg safener/ha, preferably from 0.001 to 0.5 kg safener/ha, are generally applied.

The rate of application of herbicide is generally from 0.001 to 2 kg/ha, but preferably from 0.005 to 0.5 kg/ha.

The compositions according to the invention are suitable for all methods of application that are customary in agriculture, for example pre-emergence application, post-emergence application and seed dressing. In the case of seed dressing, from 0.001 to 10 g of safener/kg of seed, preferably from 0.05 to 2 g of safener/kg of seed, are generally applied. When the safener is applied in liquid form shortly before sowing, with swelling of the seed, safener solutions are advantageously used that comprise the active ingredient in a concentration of from 1 to 10 000 ppm, preferably from 100 to 1000 ppm.

For application, the safeners of formula II or combinations of those safeners with the herbicides of formula I are advantageously processed, together with the adjuvants conventionally employed in formulation technology, into formulations, for example into emulsifiable concentrates, coatable pastes, directly sprayable or dilutable solutions, dilute emulsions, wettable powders, soluble powders, dusts, granules or microcapsules. Such formulations are described, for example, in WO 97/34485, on pages 9 to 13. The formulations are prepared in known manner, for example by intimately mixing and/or grinding the active ingredients with liquid or solid formulation adjuvants, for example solvents or solid carriers. Furthermore, surface-active compounds (surfactants) may also be used in preparation of the formulations. Solvents and solid carriers that are suitable for that purpose are mentioned, for example, in WO 97/34485 on page 6.

Suitable surface-active compounds are, depending on the nature of the active ingredient of formula I being formulated, non-ionic, cationic and/or anionic surfactants and mixtures of surfactants having good emulsifying, dispersing and wetting properties. Examples of suitable



anionic, non-ionic and cationic surfactants are listed, for example, in WO 97/34485 on pages 7 and 8. Furthermore, the surfactants customarily employed in formulation technology, which are described, *inter alia*, in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1981 and M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81, are also suitable for preparation of the herbicidal compositions according to the invention.

The herbicidal formulations generally comprise from 0.1 to 99 % by weight, especially from 0.1 to 95 % by weight, of active ingredient mixture comprising the compound of formula I together with the compounds of formula II, from 1 to 99.9 % by weight of a solid or liquid formulation adjuvant and from 0 to 25 % by weight, especially from 0.1 to 25 % by weight, of a surfactant. Whereas commercial products will preferably be formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations.

The compositions may also comprise further ingredients such as stabilisers, for example vegetable oils or epoxidised vegetable oils (epoxidised coconut oil, rapeseed oil or soybean oil), antifoams, for example silicone oil, preservatives, viscosity regulators, binders and tackifiers, as well as fertilisers or other active ingredients. There are various suitable methods and techniques for using the safeners of formula II or compositions comprising them for protecting cultivated plants against the harmful effects of herbicides of formula I; the following are examples:

i) Seed dressing

- a) Dressing the seeds with a wettable powder formulation of an active ingredient of formula II by shaking in a vessel until the formulation is uniformly distributed over the seed surface (dry dressing). Approximately from 1 to 500 g of active ingredient of formula II (from 4 g to 2 kg of wettable powder) are used per 100 kg of seed.
- b) Dressing the seeds with an emulsifiable concentrate of the active ingredient of formula II according to method a) (wet dressing).
- c) Dressing by immersing the seed in a liquid formulation comprising from 100 to 1000 ppm of active ingredient of formula II for from 1 to 72 hours and, if desired, subsequently drying the seeds (immersion dressing).



Dressing the seed or treating the germinated seedlings are naturally the preferred methods of application because the treatment with the active ingredient is directed wholly at the target crop. Generally from 1 to 1000 g of antidote, preferably from 5 to 250 g of antidote, are used per 100 kg of seed, although, depending on the method employed, which also allows the addition of other active ingredients or micronutrients, amounts that exceed or fall short of the specified concentration limits may be employed (repeat dressing).

ii) Application in the form of a tank mixture

A liquid formulation of a mixture of antidote and herbicide (ratio of the one to the other from 10:1 to 1:100) is used, the rate of application of herbicide being from 0.005 to 5.0 kg per hectare. Such a tank mixture is applied before or after sowing.

iii) Application in the seed furrow

The active ingredient of formula II is introduced into the open, sown seed furrow in the form of an emulsifiable concentrate, a wettable powder or granules and, after the seed furrow has been covered, the herbicide is applied pre-emergence in the normal manner.

iv) Controlled release of the active ingredient

The active ingredient of formula II is applied in solution to granulated mineral carriers or polymerised granules (urea-formaldehyde) and dried. If desired, a coating may be applied (coated granules) which enables the active ingredient to be released in metered amounts over a predetermined period of time.

Preferred formulations have especially the following composition (% = percent by weight; 'active ingredient mixture' denotes the mixture of the compound of formula I with the compound of formula II)

Emulsifiable concentrates:

active ingredient mixture:	1 to 90 %, preferably 5 to 20 %
surface-active agent:	1 to 30 %, preferably 10 to 20 %
liquid carrier:	5 to 94 %, preferably 70 to 85 %

Dusts:

active ingredient mixture:	0.1 to 10 %, preferably 0.1 to 5 %
solid carrier:	99.9 to 90 %, preferably 99.9 to 99 %

Suspension concentrates:

active ingredient mixture:	5 to 75 %, preferably 10 to 50 %
water:	94 to 24 %, preferably 88 to 30 %

surface-active agent: 1 to 40 %, preferably 2 to 30 %

Wettable powders:

active ingredient mixture: 0.5 to 90 %, preferably 1 to 80 %

surface-active agent: 0.5 to 20 %, preferably 1 to 15 %

solid carrier: 5 to 95 %, preferably 15 to 90 %

Granules:

active ingredient mixture: 0.1 to 30 %, preferably 0.1 to 15 %

solid carrier: 99.5 to 70 %, preferably 97 to 85 %

The Examples that follow illustrate the invention further. They do not limit the invention.

Formulation Examples for mixtures of herbicides of formula I and safeners of formula II

(% = percent by weight)

F1. Emulsifiable concentrates

	a)	b)	c)	d)
active ingredient mixture	5 %	10 %	25 %	50 %
calcium dodecylbenzenesulfonate	6 %	8 %	6 %	8 %
castor oil polyethylene glycol ether	4 %	-	4 %	4 %
(36 mol of ethylene oxide)				
octylphenoxypolyethylene glycol ether	-	4 %	-	2 %
(7-8 mol of ethylene oxide)				
cyclohexanone	-	-	10 %	20 %
aromatic C ₉ -C ₁₂ hydrocarbon mixture	85 %	78 %	55 %	16 %

Emulsions of any desired concentration can be prepared from such concentrates by dilution with water.

F2. Solutions

	a)	b)	c)	d)
active ingredient mixture	5 %	10 %	50 %	90 %
1-methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)-propane	-	20 %	20 %	-
polyethylene glycol (mol. wt. 400)	20 %	10 %	-	-
N-methyl-2-pyrrolidone	-	-	30 %	10 %
aromatic C ₉ -C ₁₂ hydrocarbon mixture	75 %	60 %	-	-

The solutions are suitable for application in the form of micro-drops.

F3. Wettable powders

	a)	b)	c)	d)
active ingredient mixture	5 %	25 %	50 %	80 %
sodium lignosulfonate	4 %	-	3 %	-
sodium lauryl sulfate	2 %	3 %	-	4 %
sodium diisobutyl naphthalenesulfonate	-	6 %	5 %	6 %
octylphenoxypolyethylene glycol ether (7-8 mol of ethylene oxide)	-	1 %	2 %	-
highly dispersed silicic acid	1 %	3 %	5 %	10 %
kaolin	88 %	62 %	35 %	-

The active ingredient is mixed with the adjuvants and the mixture is thoroughly ground in a suitable mill, affording wettable powders which can be diluted with water to give suspensions of any desired concentration.

F4. Coated granules

	a)	b)	c)
active ingredient mixture	0.1 %	5 %	15 %
highly dispersed silicic acid	0.9 %	2 %	2 %
inorganic carrier material	99.0 %	93 %	83 %

(\bar{A} 0.1 - 1 mm)

for example CaCO_3 or SiO_2

The active ingredient is dissolved in methylene chloride, the solution is sprayed onto the carrier, and the solvent is subsequently evaporated off *in vacuo*.

F5. Coated granules

	a)	b)	c)
active ingredient mixture	0.1 %	5 %	15 %
polyethylene glycol (mol. wt. 200)	1.0 %	2 %	3 %
highly dispersed silicic acid	0.9 %	1 %	2 %
inorganic carrier material	98.0 %	92 %	80 %

(\bar{A} 0.1 - 1 mm)

for example CaCO_3 or SiO_2

The finely ground active ingredient is uniformly applied, in a mixer, to the carrier material moistened with polyethylene glycol, yielding non-dusty coated granules.

<u>F6. Extruder granules</u>	a)	b)	c)	d)
active ingredient mixture	0.1 %	3 %	5 %	15 %
sodium lignosulfonate	1.5 %	2 %	3 %	4 %
carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

The active ingredient is mixed with the adjuvants, and the mixture is ground, moistened with water, extruded and then dried in a stream of air.

<u>F7. Dusts</u>	a)	b)	c)
active ingredient mixture	0.1 %	1 %	5 %
talcum	39.9 %	49 %	35 %
kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Ready-to-use dusts are obtained by mixing the active ingredient with the carriers and grinding the mixture in a suitable mill.

<u>F8. Suspension concentrates</u>	a)	b)	c)	d)
active ingredient mixture	3 %	10 %	25 %	50 %
ethylene glycol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonylphenoxypolyethylene glycol ether (15 mol of ethylene oxide)	-	1 %	2 %	-
sodium lignosulfonate	3 %	3 %	4 %	5 %
carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37 % aqueous formaldehyde solution	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
silicone oil emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
water	87 %	79 %	62 %	38 %

The finely ground active ingredient is intimately mixed with the adjuvants, giving a suspension concentrate from which suspensions of any desired concentration can be obtained by dilution with water.

It is often more practical to formulate the active ingredient of formula I and the mixing partner of formula II separately and then, shortly before application, to bring them together in the applicator in the desired mixing ratio in the form of a "tank mixture" in water.

The ability of the safeners of formula II to protect cultivated plants from the phytotoxic action of herbicides of formula I is illustrated in the following Examples.



Biological Examples

Example B1: Post-emergence applications of mixtures of a herbicide of formula I, wherein R_1 and R_3 are $-C_2H_5$; R_4 and R_5 together form a group $Z_2 -CR_{14}(R_{15})-CR_{16}(R_{17})-O-CR_{18}(R_{19})-CR_{20}(R_{21})-$ (Z_2), wherein R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} are hydrogen; and G is hydrogen (= herbicide no. I₁), with a safener of formula IIa wherein R_{22} is ethyl (= safener no. IIa₁), to wheat.

The test plants are grown in pots under greenhouse conditions until a post-application stage. A standard soil is used as the cultivation substrate. At a post-emergence stage, the herbicides, both alone and in admixture with safeners, are applied to the test plants or to cultivated plants of which the seeds were dressed with safeners. Application is carried out using an emulsion prepared from a 25 % emulsifiable concentrate (Example F1, b)) of the test substances using 500 l of water/ha. The rates of application are matched to the optimum dosages determined under field or greenhouse conditions. Evaluation of the tests is carried out after 9 and 20 days (100 % action = complete destruction; 0 % action = no phytotoxic action). The results obtained show that the safener used can significantly reduce the damage caused to the cultivated plants by the herbicide of formula I.

Examples of the action of the composition according to the invention are given in Table B1.

Table B1: Post-emergence application of herbicide no. I₁, alone and in combination with safener no. IIa₁, to summer wheat, hard wheat and *Lolium rigidum*; evaluation 9 and 20 days after application.

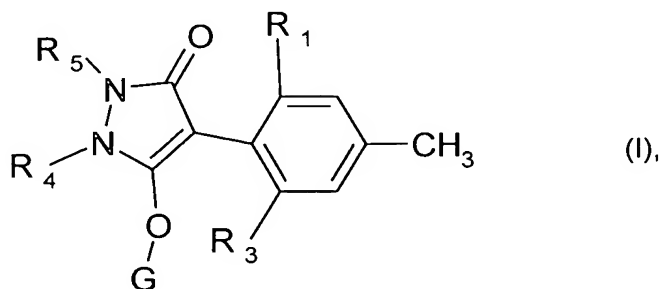
Plant	Evaluation [days]	Herbicide no. I ₁ [a.i. g/ha]			Herbicide no. I ₁ [a.i. g/ha] + safener no. IIa ₁ [a.i. g/ha]		
		250	125	60	500	250	125
					125	60	30
summer wheat	9	60	60	60	20	10	10
hard wheat	9	60	60	55	10	5	5
summer wheat	20	50	40	20	15	5	0
hard wheat	20	45	30	20	10	0	0
<i>Lolium rigidum</i>	20	100	100	95	100	95	95

The same results are obtained when the active ingredient mixture is formulated according to the other Formulation Examples mentioned above.

Patent claims:

1. A selectively herbicidal composition which, in addition to customary inert formulation adjuvants, comprises as active ingredient a mixture of

a) a herbicidally effective amount of a compound of formula I



wherein R_1 and R_3 are, each independently of the other, ethyl, haloethyl, ethynyl, C_1 - or C_2 -alkoxy, C_1 - or C_2 -haloalkoxy, C_1 - or C_2 -alkylcarbonyl or C_1 - or C_2 -hydroxyalkyl;
 R_4 and R_5 together are a group Z_2 - $CR_{14}(R_{15})$ - $CR_{16}(R_{17})$ -O- $CR_{18}(R_{19})$ - $CR_{20}(R_{21})$ - (Z_2);
 R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} are, each independently of the others, hydrogen, halogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 haloalkyl, wherein an alkylene ring may be either fused or spiro-bound to the carbon atoms of the group Z_2 , which alkylene ring, together with the carbon atoms of the group Z_2 , contains from 2 to 6 carbon atoms and may be interrupted by oxygen, or the alkylene ring bridges at least one ring atom of the group Z_2 ;

G is hydrogen, - $C(X_1)$ - R_{30} , - $C(X_2)$ - X_3 - R_{31} , - $C(X_4)$ - $NR_{32}(R_{33})$, - $S(O)_2$ - R_{34} , - $P(X_5)R_{35}R_{36}$, - CH_2 - X_6 - R_{37} or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 and X_6 are, each independently of the others, oxygen or sulfur;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} and R_{37} are, each independently of the others, hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_1 - C_{10} haloalkyl, C_1 - C_{10} cyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_2 - C_5 -alkenyl, C_2 - C_5 haloalkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_1 - C_5 alkylamino- C_1 - C_5 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)amino- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkenyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkynyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylthio- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 -alkylsulfonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_2 - C_8 alkylideneaminoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 alkyl, tri(C_1 - or C_2 -alkyl)silyl- C_1 - C_5 alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, heteroaryl- C_1 - C_5 alkyl, phenoxy- C_1 - C_5 alkyl or heteroaryloxy- C_1 - C_5 alkyl, wherein the afore-mentioned aromatic rings may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino,

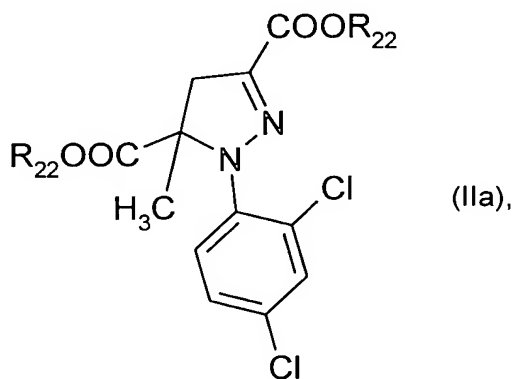
di(C₁-C₄alkyl)amino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅alkoxycarbonyl or by C₁- or C₂-haloalkyl;

R₃₄, R₃₅ and R₃₆ are, in addition, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₁₀haloalkoxy, C₁-C₅alkylamino, di(C₁-C₅-alkyl)amino, benzyloxy or phenoxy, wherein the aromatic rings of the last two substituents may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅alkoxycarbonyl or by C₁- or C₂-haloalkyl; and

R₃₇ is, in addition, C₁-C₁₀alkylcarbonyl,

and salts and diastereoisomers of compounds of formula I, and

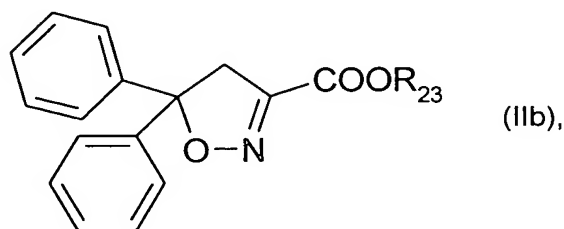
b) an amount, which is effective for antagonism of the herbicide, of a safener of formula IIa



wherein

R₂₂ is hydrogen, or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation, or ethyl,

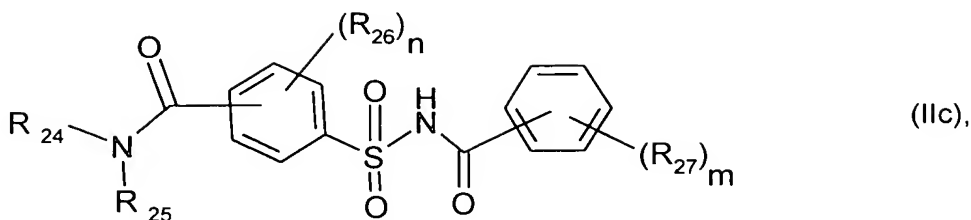
or of formula IIb



wherein

R₂₃ is hydrogen, or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation, or ethyl,

or of formula IIc



wherein R_{24} and R_{25} are, each independently of the other, hydrogen, C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 alkenyl, C_2 - C_6 alkynyl or C_3 - C_6 cycloalkyl;

R_{26} is halogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_6 haloalkyl;

R_{27} is halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_4 alkoxycarbonyl or nitro;

n is 0, 1, 2 or 3; and

m is 1 or 2.

2. A composition according to claim 1, wherein R_1 and R_3 in the compounds of formula I are, each independently of the other, ethyl, haloethyl, ethynyl, C_1 - or C_2 -alkoxy or C_1 - or C_2 -haloalkoxy.

3. A composition according to claim 1, wherein R_4 and R_5 in the compounds of formula I together form a group Z_2 - $CR_{14}(R_{15})$ - $CR_{16}(R_{17})$ -O- $CR_{18}(R_{19})$ - $CR_{20}(R_{21})$ - (Z_2), wherein R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} are hydrogen.

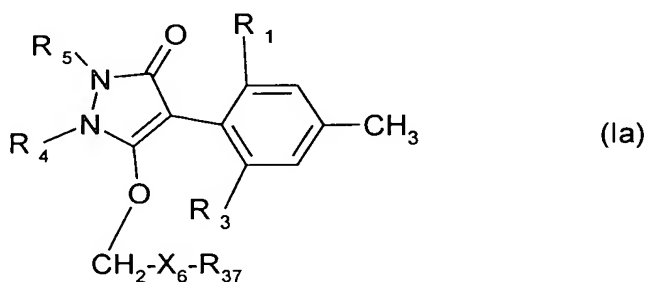
4. A composition according to claim 1, wherein G in the compounds of formula I is hydrogen, - $C(X_1)$ - R_{30} , - $C(X_2)$ - X_3 - R_{31} , - $C(X_4)$ - $NR_{32}(R_{33})$, - $S(O)_2$ - R_{34} , - $P(X_5)R_{35}R_{36}$, - CH_2 - X_6 - R_{37} or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 and X_6 are, each independently of the others, oxygen or sulfur; R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} and R_{37} are, each independently of the others, hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, C_1 - C_8 cyanoalkyl, C_1 - C_8 nitroalkyl, C_1 - C_8 aminoalkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_2 - C_5 haloalkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_1 - C_5 alkyl-amino- C_1 - C_2 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)amino- C_1 - C_2 alkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl, C_2 - C_4 alkenyloxy- C_1 - C_4 alkyl, C_3 - C_4 alkynyloxy- C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkylthio- C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_2 alkylsulfoxy- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_2 alkylsulfonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_2 - C_8 alkylideneaminoxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_5 alkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 alkyl, di(C_1 - C_4 alkyl)aminocarbonyl- C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino-



C₁-C₂alkyl, C₁-C₂alkylcarbonyl-(C₁-C₃alkyl)-amino-C₁-C₂alkyl, tri(C₁- or C₂-alkyl)silyl-C₁-C₃-alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl-C₁-C₂alkyl, heteroaryl-C₁-C₂alkyl, phenoxy-C₁-C₂alkyl or heteroaryloxy-C₁-C₂alkyl; R₃₄, R₃₅ and R₃₆ are, in addition, C₁-C₆alkoxy, C₁-C₆haloalkoxy, C₁-C₃alkylamino, di(C₁-C₃alkyl)amino, benzyloxy or phenoxy, wherein the aromatic rings of the last two substituents may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl or by C₁- or C₂-haloalkyl; and R₃₇ is, in addition, C₁-C₈alkylcarbonyl.

5. A composition according to claim 4 wherein G is hydrogen, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-NR₃₂(R₃₃), -S(O)₂-R₃₄, -P(X₅)R₃₅R₃₆, -CH₂-X₆-R₃₇ or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation; X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ and X₆ are, each independently of the others, oxygen or sulfur; R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆ and R₃₇ are, each independently of the others, hydrogen, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₂-C₅haloalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₇cycloalkyl-C₁-C₂alkyl, C₁-C₄alkoxy-C₁-C₄alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl-C₁-C₂alkyl, heteroaryl-C₁-C₂alkyl, phenoxy-C₁-C₂alkyl or heteroaryloxy-C₁-C₂alkyl; R₃₄, R₃₅ and R₃₆ are, in addition, C₁-C₆alkoxy, C₁-C₃alkylamino or di(C₁-C₃alkyl)amino; and R₃₇ is, in addition, C₁-C₈alkylcarbonyl.

6. A compound of formula Ia



wherein R₁, R₃, R₄, R₅, R₃₇ and X₆ are as defined in claim 1.

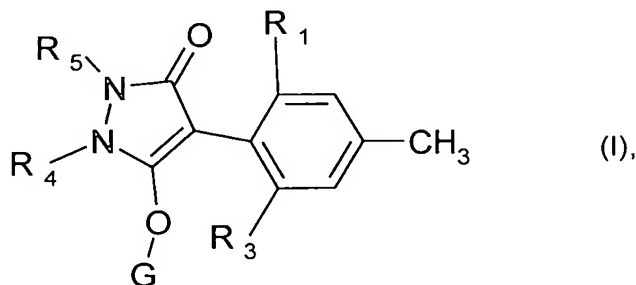
7. A method of selectively controlling weeds and grasses in crops of useful plants, which comprises treating the useful plants, their seeds or seedlings or the crop area thereof with, simultaneously or separately, a herbicidally effective amount of a herbicide of formula I and an amount, which is effective for antagonism of the herbicide, of a safener of formula II.

8. A method according to claim 7, which comprises treating crops of useful plants or crop areas for crops of useful plants with from 0.001 to 2 kg/ha of a herbicide of formula I and an amount of from 0.001 to 0.5 kg/ha of a safener of formula II.
9. A method according to claim 7, wherein the crops of useful plants are cereals, maize and sorghum.

Abstract

A selectively herbicidal composition for controlling grasses and weeds in crops of useful plants, comprising

a) a herbicidally effective amount of a compound of formula I



wherein R_1 and R_3 are, each independently of the other, ethyl, haloethyl, ethynyl, C_1 - or C_2 -alkoxy, C_1 - or C_2 -haloalkoxy, C_1 - or C_2 -alkylcarbonyl or C_1 - or C_2 -hydroxyalkyl;

R_4 and R_5 together are a group Z_2 - $CR_{14}(R_{15})$ - $CR_{16}(R_{17})$ -O- $CR_{18}(R_{19})$ - $CR_{20}(R_{21})$ - (Z_2);

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} are, each independently of the others, hydrogen, halogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 haloalkyl, wherein an alkylene ring may be either fused or spiro-bound to the carbon atoms of the group Z_2 , which alkylene ring, together with the carbon atoms of the group Z_2 , contains from 2 to 6 carbon atoms and may be interrupted by oxygen, or the alkylene ring bridges at least one ring atom of the group Z_2 ;

G is hydrogen, - $C(X_1)$ - R_{30} , - $C(X_2)$ - X_3 - R_{31} , - $C(X_4)$ - $NR_{32}(R_{33})$, - $S(O)_2$ - R_{34} , - $P(X_5)R_{35}R_{36}$,

- CH_2 - X_6 - R_{37} or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium or ammonium cation;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 and X_6 are, each independently of the others, oxygen or sulfur;

R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} and R_{37} are, each independently of the others, hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_1 - C_{10} haloalkyl, C_1 - C_{10} cyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_2 - C_5 -alkenyl, C_2 - C_5 haloalkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_1 - C_5 alkylamino- C_1 - C_5 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)amino- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_7 cycloalkyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkenyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_3 - C_5 alkynyloxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylthio- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 -alkylsulfonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_2 - C_8 alkylideneaminoxy- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, di(C_1 - C_5 alkyl)-aminocarbonyl- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 -alkyl)-amino- C_1 - C_5 alkyl, tri(C_1 - or C_2 -alkyl)silyl- C_1 - C_5 alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, heteroaryl- C_1 - C_5 alkyl, phenoxy- C_1 - C_5 alkyl or heteroaryloxy- C_1 - C_5 alkyl, wherein the

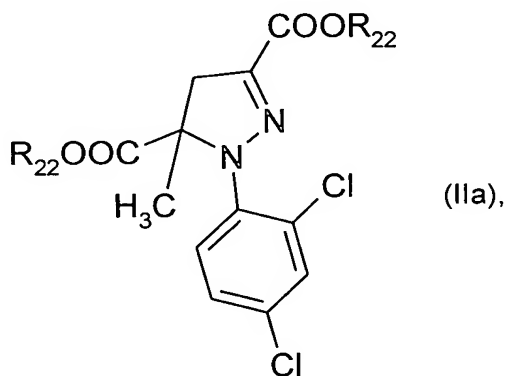
afore-mentioned aromatic rings may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅alkoxycarbonyl or by C₁- or C₂-haloalkyl;

R₃₄, R₃₅ and R₃₆ are, in addition, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₁₀haloalkoxy, C₁-C₅alkylamino, di(C₁-C₅-alkyl)amino, benzyloxy or phenoxy, wherein the aromatic rings of the last two substituents may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅alkoxycarbonyl or by C₁- or C₂-haloalkyl; and

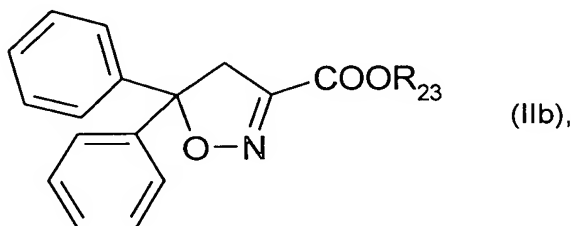
R₃₇ is, in addition, C₁-C₁₀alkylcarbonyl,

and salts and diastereoisomers of compounds of formula I, and

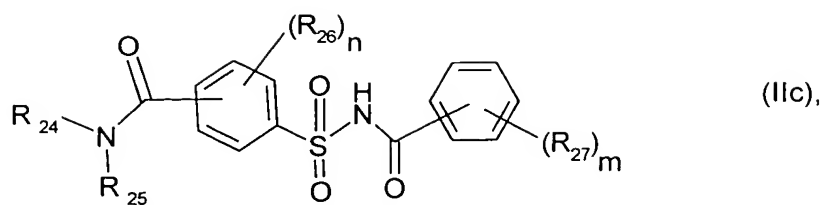
b) an amount, which is effective for antagonism of the herbicide, of a compound of formula IIa



or of formula IIb



or of formula IIc



wherein the substituents R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , n and m are as defined in claim 1.

